Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale" n. 121 del 25 maggio 1992 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)

GAZZETTA UFFICIALE
DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Lunedì, 25 maggio 1992** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 79

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA
E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 11 maggio 1992.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo».

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO 11 maggio 1992.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo».

IL MINISTRO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

Vista la legge 8 novembre 1986, n. 752, concernente interventi programmati in agricoltura ed in particolare l'art. 4, comma 2, lettera *a)*, attività di ricerca, e la lettera *g)*, attività inerenti lo sviluppo e l'informazione in agricoltura;

Vista la legge 10 luglio 1991, n. 201, concernente il differimento delle disposizioni di cui alla legge 8 novembre 1986, n. 752;

Visto il piano agricolo nazionale ed in particolare l'aggiornamento approvato dal CIPE il 13 ottobre 1989, che nei paragrafi dal n. 182 al n. 185 definisce gli indirizzi da adottare per la realizzazione dei servizi di sviluppo agricolo che, tramite il coordinamento del Ministero dell'agricoltura e delle foreste, consentono la messa a punto di un efficiente sistema di assistenza tecnica, formazione ed informazione in agricoltura;

Visti i decreti ministeriali del 7 luglio 1990 e del 20 settembre 1990 con i quali è stato istituito il comitato tecnico scientifico per l'Osservatorio nazionale pedologico e per la qualità del suolo con le funzioni di cooperare con il Ministero dell'agricoltura in materia, tra l'altro, di metodi di analisi pedologica;

Considerato che per una valida politica nazionale di programmazione dell'uso del suolo ai fini agricoli e forestali va perseguita una approfondita conoscenza dello stesso nei suoi vari aspetti e che per ciò occorre, tra l'altro, definire al meglio le analisi da effettuare sui suoli, con l'individuazione di metodi di analisi chimica conformi alle più recenti acquisizioni ed uniformi su tutto il territorio nazionale;

Decreta:

Art. 1.

Sono approvati i «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo» di cui all'allegato al presente decreto.

Art. 2.

Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo alla sua pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale*.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, 11 maggio 1992

Il Ministro: GORIA

ALLEGATO

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

COMITATO PER L'OSSERVATORIO NAZIONALE PEDOLOGICO
E PER LA QUALITÀ DEL SUOLO

METODI UFFICIALI
DI ANALISI CHIMICA DEL SUOLO

METODO 1

MODALITÀ DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI DI TERRENO DA SOTTOPORRE AD ANALISI

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per il prelievo dei campioni di terreno da sottoporre ad analisi intese a valutare i componenti della fertilità o l'inquinamento del suolo.

Il metodo non è applicabile ad altri scopi, quali le indagini pedologiche, la determinazione dell'azoto minerale, gli studi per il drenaggio e in generale le analisi idrologiche. Per tali fini si dovranno adottare appropriati metodi di campionamento.

1.1. Considerazioni preliminari

Per campione di terreno si intende una determinata quantità di suolo che si preleva per scopi analitici da un orizzonte di un suolo di una data unità tassonomica o cartografica, oppure di un terreno lavorato.

Il terreno viene analizzato in laboratorio per confermare, quantificare o integrare le informazioni registrate in campo e per facilitare l'identificazione e la caratterizzazione dell'intero corpo suolo.

Il prelevamento dei campioni da sottoporre ad analisi costituisce uno dei punti più critici degli studi per la caratterizzazione di un suolo e deve essere effettuato tenendo conto delle considerazioni riportate di seguito.

La composizione dei suoli varia notevolmente sia in superficie che in profondità, anche in zone relativamente ristrette. Tessitura, struttura e contenuti in sostanze organiche e nei diversi elementi nutritivi e/o inquinanti hanno una loro variabilità specifica anche in suoli relativamente omogenei.

La scelta della modalità di prelevamento e la localizzazione ed il numero dei prelievi devono essere in relazione con le finalità dell'indagine e con il grado di dettaglio che si intende raggiungere. Poiché le notizie sui punti intermedi ai siti di campionamento di ogni singola unità territoriale si ottengono per interpolazione, il grado di informazione sulle caratteristiche della superficie oggetto di studio dipende dalla distanza tra i punti di prelievo.

Bisogna tener conto della variabilità verticale dei suoli, dovuta a cause naturali o antropiche. Lo studio del profilo, indispensabile nel caso di una indagine pedologica, deve costituire una premessa anche per la valutazione degli elementi nutritivi o della presenza di inquinanti.

I suoli hanno caratteristiche relativamente costanti nel tempo, quali la natura, lo spessore e la distribuzione degli orizzonti, e caratteristiche che variano con le stagioni (in dipendenza ad esempio del livello delle falde acquifere), con le colture (in relazione alle lavorazioni del terreno, alle fertilizzazioni, ecc.), o a seguito di particolari eventi (movimenti di terra, smottamenti, sommersioni). Diversi devono essere quindi i criteri di prelievo a seconda che oggetto di indagine siano i caratteri più stabili o quelli variabili nel tempo.

2. Principio

Esecuzione di una serie di prelevamenti elementari in una zona presunta omogenea, ad una profondità predeterminata, per costituire uno o più campioni per il laboratorio, rappresentativi del livello medio e/o della variabilità delle caratteristiche che si intendono esaminare.

3. Definizioni

3.1. Analisi di caratterizzazione: insieme di determinazioni che contribuiscono a caratterizzare le proprietà fisiche e/o chimiche di un campione di terreno.

3.2. Analisi di controllo: analisi effettuata per il controllo di alterazioni e/o variazioni della composizione del suolo, in particolare a seguito di inquinamenti.

3.3. Analisi diagnostica comparativa: analisi, effettuata per confronto di osservazioni, destinata ad evidenziare una eterogeneità di caratteristiche.

3.4. Zona di campionamento: zona di terreno sottoposta al campionamento (cfr. 6). Una zona di campionamento è suddivisa in più unità di campionamento (*figura 1.1*).
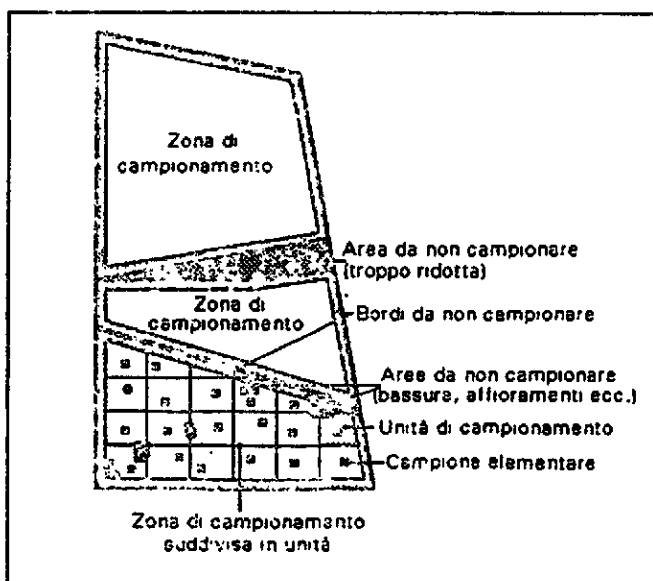
Figura 1.1. Zone ed unità di campionamento.

3.5. Unità di campionamento: quantità definita di suolo, dotata di limiti fisici o ipotetici.

3.6. Campione elementare: quantità di terreno prelevata in una sola volta in una unità di campionamento.

3.7. Campione globale: insieme di campioni elementari prelevati in un unica unità di campionamento.

3.8. Campione finale: parte rappresentativa del campione globale, ottenuta mediante eventuale riduzione di quest'ultimo.

4. Apparecchiatura

Gli strumenti necessari per il campionamento devono essere costruiti con materiali e modalità che non possano influenzare le caratteristiche che si vogliono determinare nel terreno da campionare.

4.1. Sonda o trivella.

4.2. Vanga.

4.3. Secchio con volume non inferiore a 10 litri.

4.4. Telone asciutto e pulito di circa 2 mq.

4.5. Sacchi di capacità di almeno un litro, dotati di adeguato sistema di chiusura.

5. Epoca di prelevamento

L'epoca di prelevamento dev'essere scelta in relazione alla finalità dell'indagine. Per calcolare il fabbisogno di fertilizzanti il campionamento dev'essere effettuato almeno 3 mesi dopo l'ultimo apporto di concimi o 6 mesi dopo l'ultimo apporto di ammendanti o correttivi.

6. Zona di campionamento

6.1. Analisi di caratterizzazione

6.1.1. Individuare la zona di campionamento, eventualmente con il concorso dell'interessato o di persone esperte della zona, delimitando un'area che abbia in comune:

- colore;
- aspetto fisico;
- ordinamento colturale;
- fertilizzazioni ricevute in passato;
- vegetazione coltivata e spontanea.

6.1.2. Nel caso si disponga di una carta dei suoli, individuare la zona di campionamento all'interno di una sola unità pedologica. Evitare comunque di campionare in prossimità dei bordi dell'unità pedologica.

6.1.3. Le operazioni di cui ai punti 6.1.1 e 6.1.2 potranno portare alla suddivisione in due o più zone di campionamento, ognuna delle quali presenti le caratteristiche di omogeneità sopra descritte. Valutare però attentamente l'opportunità di campionare zone di superficie troppo ridotta per influenzare sensibilmente gli obiettivi che si intendono raggiungere con il campionamento e l'analisi (cfr. *figura 1.1.*).

6.2. Analisi di controllo

Individuare la zona che si presume abbia subito l'alterazione e, se possibile, un'altra zona di confronto con caratteristiche analoghe (cfr. 6.3).

6.3. Analisi diagnostica comparativa

Individuare, eventualmente col concorso dell'interessato o di persone esperte della zona, le due (o più) aree che abbiano le maggiori differenze di comportamento, ovvero quelle dove il fenomeno che si intende esaminare si manifesta maggiormente e quelle dove non si manifesta.

7. Numero e ripartizione dei campioni elementari

7.1. Analisi di caratterizzazione

7.1.1. Qualunque sia la superficie della zona di campionamento, effettuare almeno 15 campioni elementari, prelevando non meno di 6 campioni per ettaro ed utilizzando uno degli schemi di seguito riportati.

7.1.2. Campionamento sistematico

7.1.2.1. Suddividere idealmente la zona di campionamento (*figura 1.2*, A), nel numero prescelto di unità di campionamento (B), utilizzando un reticolo di dimensioni opportune (C): le unità devono avere tutte approssimativamente la medesima dimensione. La dimensione della griglia dipende dal dettaglio che si intende raggiungere.

7.1.2.2 All'interno di ogni unità di campionamento prelevare casualmente un campione (D), evitando i bordi della zona di campionamento e le aree:

- a quota inferiore o superiore alla media;
- dove sono stati accumulati fertilizzanti, prodotti o sottoprodotti;
- dove hanno stazionato animali;
- di affioramento del sottosuolo;
- aventi differenze di irrigazione e/o di drenaggio;
- dove ristagna l'acqua.
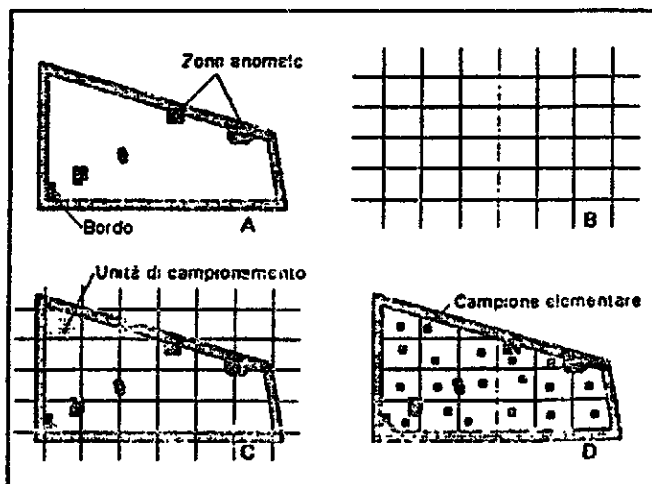
Figura 1.2. Campionamento sistematico
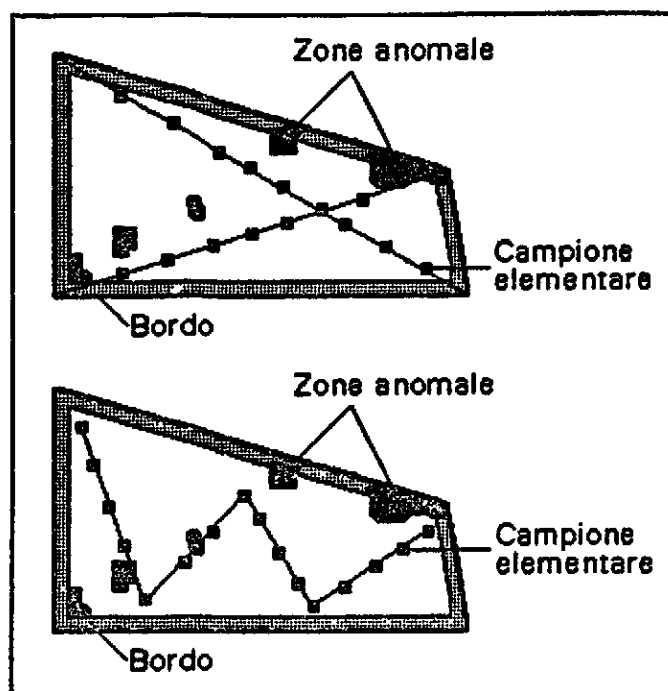
Figura 1.3. Campionamento non sistematico a X (sopra) o a W (sotto)

7.1.3. Campionamento irregolare

Scegliere i punti di prelievo utilizzando i numeri casuali riportati dai manuali di statistica e prelevare una campione elementare in ogni punto, seguendo i principi esposti in 7.1.2.2. Tale procedura può portare ad una copertura irregolare della superficie da investigare e rendere difficili le interpolazioni.

7.1.4. Campionamento non sistematico a X o a W

Scegliere i punti di prelievo lungo un percorso tracciato sulla superficie da investigare, formando delle immaginarie lettere X o, preferibilmente, W e prelevare una campione elementare in ogni punto, seguendo i principi esposti in 7.1.2.2 (*figura 1.3*). Tale procedura può portare ad una copertura non completa della superficie da investigare e si limita quindi a fornire dati orientativi.

7.2. Analisi di controllo

7.2.1. Per il controllo degli effetti di una sorgente puntiforme di alterazione o inquinamento effettuare un campionamento a griglia circolare, individuando i punti di campionamento all'intersezione di cerchi concentrici con le linee che uniscono i principali otto punti del compasso (*figura 1.4*).

7.2.2. Negli altri casi procedere come indicato al punto 7.1, utilizzando di preferenza il campionamento sistematico.

7.2.3. Qualunque sia il piano di campionamento prescelto, non mescolare i campioni elementari, che formeranno quindi altrettanti campioni globali, ognuno dei quali dovrà essere analizzato separatamente (cfr. 10).

7.3. Analisi diagnostica comparativa

Prelevare un numero adeguato di campioni elementari in ognuna delle zone da porre a confronto. Preferibilmente effettuare i prelievi in luoghi significativi del fenomeno da indagare.

8. Profondità di prelevamento

8.1. Analisi di caratterizzazione

8.1.1. Nei terreni arativi, o comunque soggetti a rovesciamenti o rimescolamenti, prelevare il campione alla massima profondità di lavorazione del suolo.

8.1.2. Nei terreni a prato o pascolo e nei frutteti inerbiti, eliminare la parte aerea della vegetazione e la cotica e prelevare il campione alla profondità interessata dalla maggior parte delle radici. Nel caso sia prevista la rottura del prato procedere come indicato al punto precedente.

8.1.3. Per i campionamenti del sottosuolo determinare la profondità di prelievo sulla base del profilo pedologico. Evitare comunque di mescolare il suolo superficiale con il sottosuolo e, in generale, il terreno proveniente da diversi orizzonti.

8.2. Analisi di controllo e analisi diagnostica comparativa

Scegliere la profondità di prelievo in funzione delle caratteristiche del fenomeno che si intende controllare.

9. Esecuzione del prelevamento elementare

9.1. Una volta individuato il sito di campionamento, eliminare, se necessario, la vegetazione che copre il suolo.

9.2. Introdurre verticalmente la sonda o la trivella 4.1 fino alla profondità voluta ed estrarre il campione elementare di terreno.

9.3. Nel caso di terreni sabbiosi o pulverulenti la sonda può essere introdotta nel suolo diagonalmente, ponendo attenzione a rispettare la profondità scelta.
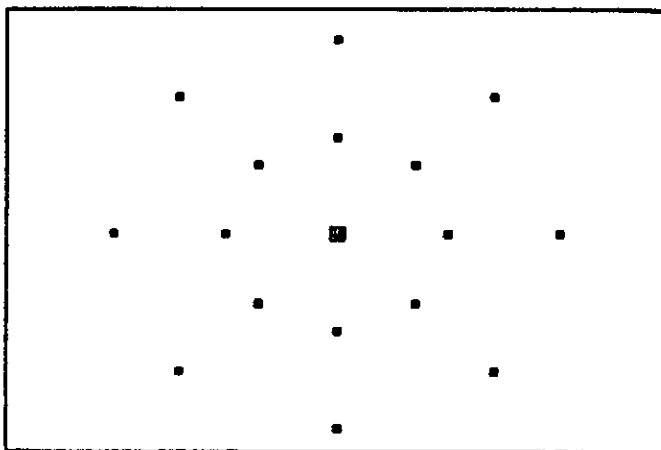
Figura 1.4. Schema di campionamento per il controllo degli effetti di una sorgente puntiforme di alterazione.

9.4. Nel caso di terreni molto compatti o con elevata presenza di scheletro, che non permettono l'uso della sonda, scavare con la vanga 4.2 una piccola buca a pareti verticali fino alla profondità prescelta. Prelevare quindi una fetta verticale che interessi tutto lo strato, mantenendo costante la frazione di terreno proveniente dalle diverse profondità (cfr. *tabella 4.1*).

10. Formazione dei campioni

10.1. Campione globale

10.1.1. Analisi di caratterizzazione

Inserire i diversi campioni elementari, man mano che vengono prelevati, nel secchio 4.3. Rovesciare il secchio su una superficie solida, piana, asciutta e pulita, coperta con il telone 4.4. Mescolare il terreno ed omogeneizzarlo accuratamente.

10.1.2. Analisi di controllo

Mantenere separato ciascun campione elementare, ognuno dei quali costituisce un campione globale. Se i campioni devono essere ridotti, omogeneizzarli come indicato in 10.1.1.

10.1.3. Analisi diagnostica comparativa

Per ogni gruppo di subcampioni effettuare separatamente le operazioni indicate in 10.1.1.

10.2. Campione finale

10.2.1. Se non è necessaria una riduzione, ogni campione globale costituirà un campione finale.

10.2.2. Se il campione dev'essere ridotto, stendere il terreno, omogeneizzato come indicato in 10.1. Prelevare casualmente una decina di campioni di circa 50 g ognuno, distribuiti su tutta la superficie e che interessino tutto lo spessore del campione globale. Unire questi prelevamenti per costituire uno o più campioni finali, del peso di circa 500 g ognuno.

11. Condizionamento dei campioni finali

11.1. Inserire ciascun campione finale in un imballaggio asciutto, pulito, che non interagisca con il terreno e sia impermeabile all'acqua ed alla polvere.

11.2. Chiudere l'imballaggio e predisporre due etichette uguali nelle quali sia chiaramente identificato il campione. Sulle etichette porre dei riferimenti biunivoci al verbale di campionamento.

11.3. Collegare un'etichetta al sistema di chiusura ed attaccare l'altra alla superficie esterna dell'imballaggio. Non inserire mai etichette all'interno, a contatto col suolo.

11.4. Nel caso sia necessario sigillare il campione effettuare l'operazione in maniera tale che non sia possibile aprire l'imballaggio senza violare il sigillo, al quale dev'essere incorporata una delle etichette.

12. Verbale di campionamento

Nel verbale di campionamento identificare con precisione la zona di campionamento con opportuni riferimenti catastali o geografici, e riportare sempre la data di campionamento e la profondità di prelievo. Riportare inoltre un riferimento biunivoco alle etichette poste sul campione finale.

METODO 2

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE E DETERMINAZIONE DELLO SCHELETRO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la preparazione del campione da sottoporre alle analisi. Il metodo permette anche la determinazione dello scheletro.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

La preparazione del campione per analisi consta di una serie di operazioni, condotte al fine di ottenere che:

2.1. La più piccola pesata prevista dai metodi di analisi sia rappresentativa del campione;

2.2. La composizione del campione non possa essere stata modificata dalla preparazione al punto di alterare sensibilmente le varie solubilità nei differenti reattivi estraenti.

3. Definizioni

3.1. Campione per il laboratorio: quantità di terreno prelevata secondo un certo piano di campionamento e consegnata al laboratorio.

3.2. Campione grezzo per analisi: aliquota rappresentativa del campione per il laboratorio.

3.3. Campione preparato per l'analisi: aliquota rappresentativa del campione grezzo per analisi, preparato per il prelevamento delle aliquote da analizzare.

3.4. Terra fine: campione di terra preparato per l'analisi, essiccato al massimo a 40 °C, passante per un setaccio con maglie di 2 mm.

3.5. Aggregato: unione di particelle "elementari" dovuta all'esistenza di cementi organici e/o minerali.

3.6. Scheletro: insieme delle particelle singole del terreno non passanti per un setaccio con maglie di 2 mm.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio ed in particolare:

4.1. Stufa a ventilazione (facoltativa).

4.2. Matterello ricoperto di gomma.

4.3. Apparecchio per la frantumazione (facoltativo).

4.4. Setaccio con luce netta delle maglie da 2 mm in ottone o nylon.

4.5. Setaccio con luce netta delle maglie da 0,5 mm in ottone o nylon.

4.6. Setaccio con luce netta delle maglie da 0,2 mm in ottone o nylon.

4.7. Mortaio di agata.

5. Procedimento

5.1. Campione secco all'aria setacciato a 2 mm

5.1.1. Stendere su di una superficie piana, pulita e secca, e che non influenzi il campione, tutto il campione per il laboratorio.

5.1.2. Se necessario suddividere il campione, in maniera da non modificarne le caratteristiche chimiche e fisiche, per ottenere il campione grezzo per analisi.

5.1.3. Porre il campione grezzo per analisi su vassoi di carta o plastica, in uno strato di 1÷2 cm di spessore ed essiccarlo all'aria, in ambiente ventilato a temperatura compresa tra 25 e 35 °C, o in stufa a ventilazione forzata con temperatura non superiore a 40 °C.

5.1.4. Lasciar raffreddare il campione a temperatura ambiente e pesarlo.

5.1.5. Frantumare gli aggregati con matterello ricoperto di gomma e setacciarlo al vaglio da 2 mm. Recuperare il sopravvaglio e lavarlo con un getto d'acqua per eliminare le particelle di terra fine eventualmente aderenti. Pesare lo scheletro.

In assenza di scheletro si può utilizzare un opportuno apparecchio per la frantumazione dotato di setaccio separatore, oppure è possibile utilizzare un opportuno frantumatore meccanico dotato di martello battitore su di un piatto in acciaio inox che consente di seguire in continuo la macinazione del terreno e di procedere anche all'asportazione delle concrezioni carbonatiche eventualmente presenti.

5.1.6. Porre non meno di 300 g del sottovaglio, che costituisce il campione di terra fine preparato per l'analisi, in contenitori asciutti e puliti, chiusi ermeticamente e chiaramente identificati.

Prima di effettuare le pesate per le singole determinazioni omogeneizzare accuratamente il terreno.

5.2. Campione secco all'aria setacciato a 0,5 mm

In punti casualmente diversi del campione di terra fine, prelevare del terreno, pestarlo in mortaio di agata e setacciarlo a 0,5 mm. Il sopravvaglio va ulteriormente pestato, finché non passa tutto attraverso il vaglio.

5.3. Campione secco all'aria setacciato a 0,2 mm

In punti casualmente diversi del campione di terra fine, prelevare del terreno, pestarlo in mortaio di agata e setacciarlo a 0,2 mm. Il sopravvaglio va ulteriormente pestato, finché non passa tutto attraverso il vaglio.

6. Espressione dei risultati

6.1. Lo scheletro si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

6.2. Lo scheletro si ricava dalla relazione:

$$C = \frac{P_1}{P_2} 1000$$

dove:

C è lo scheletro espresso in g/kg;

P_1 è la massa, in grammi, dello scheletro (5.1.5);

P_2 è la massa, in grammi, del campione grezzo seccato all'aria (5.1.4).

METODO 3

DETERMINAZIONE DELL'UMIDITÀ RESIDUA

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'umidità residua di un campione preparato per l'analisi secondo il metodo 2.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

L'umidità residua viene calcolata come differenza tra la massa di un campione preparato per l'analisi e la massa del medesimo campione dopo essiccazione a 105°C fino a massa costante.

3. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

3.1. Stufa termostatata in grado di mantenere una temperatura di 105±2°C.

3.2. Pesafiltri (Ø 7÷8 cm).

3.3. Essiccatore.

3.4. Bilancia analitica con accuratezza minima di 1 mg.

4. Procedimento

4.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

4.2. Pesare, con precisone di 1 mg, circa 20 g di terreno in un pesafiltri, preventivamente essiccato a 105°C e pesato dopo raffreddamento.

4.3. Porre il pesafiltri nella stufa 3.1 già preriscaldata a 105°C. Lasciarlo nella stufa fino a massa costante, ovvero fino a quando due pesate effettuate a un'ora di intervallo danno differenze inferiori a 10 mg. Normalmente è sufficiente un tempo di essiccazione di 16 ore.

4.4. Estrarre il pesafiltri dalla stufa e porlo a raffreddare nell'essiccatore. Pesare quindi, con precisione di 1 mg.

6. Espressione dei risultati

6.1. L'umidità si esprime in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

dove:

C è l'umidità, espressa in g/kg di terreno secco all'aria;

m_0 è la massa, in grammi, del campione prima dell'essiccazione (4.2);

m_1 è la massa, in grammi, del campione dopo l'essiccazione (4.4).

6.2. Il fattore di moltiplicazione *f*, per convertire i dati ottenuti per il suolo secco all'aria in dati riferiti al suolo secco a 105°C, si calcola con la seguente espressione:

$$f = \frac{m_0}{m_1}$$

dove i simboli hanno il significato visto sopra.

METODO 4

DETERMINAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE (TESSITURA) PER SETACCIATURA A SECCO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della distribuzione dimensionale delle particelle del terreno, definita anche tessitura, limitatamente alle particelle che non passano al setaccio dei 2 mm («scheletro», cfr. metodo 2).

Il metodo è applicabile a tutti i terreni non organici e non torbosi.

2. Principio

2.1. La tessitura viene determinata per setacciatura a secco del terreno.

3. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

3.1. Setacci test in accordo con ISO 565 aventi le seguenti luci (in mm): 125, 90, 63, 45, 31,5, 22,4, 16, 11,2, 8, 5,6, 4, 2,8, e 2, con gli opportuni coperchi e contenitori.

3.2. Agitatore meccanico dei setacci.

3.3. Spazzola per i setacci.

4. Procedimento

4.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, non setacciato.

4.2. Pesare circa 500 g di terreno, e porlo sul setaccio con le maglie più larghe e spazzolare la frazione trattenuta per rimuovere il suolo aderito, senza però rimuovere alcun frammento dalle particelle originarie. Registrare la quantità trattenuta dal setaccio.

4.4. Pesare il materiale che passa attraverso il primo setaccio e porla sulla serie di setacci dei quali l'inferiore ha una luce di 2 mm. Scuotere i setacci meccanicamente fintanto che non vi sia più passaggio di materiale tra i vari setacci: il periodo minimo di scuotimento raccomandato è di 10 minuti. Registrare la quantità totale di materiale trattenuto da ciascun setaccio e la quantità passata al di sotto dei 2 mm.

4.5. Non sovraccaricare i setacci: se necessario setacciare il materiale in porzioni.

5. Espressione dei risultati

5.1. La distribuzione dimensionale delle particelle si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

5.2. Le frazioni trattenute da ciascun setaccio si ricavano dalla relazione:

$$C = \frac{P_1}{P_2} \cdot 1000$$

dove:

C è la frazione trattenuta, espressa in g/kg;

P_1 è la massa trattenuta dal setaccio, in grammi;

P_2 è la massa del terreno sottoposto all'analisi, in grammi.

5.3. Non essendovi un accordo generalizzato sulla definizione delle diverse frazioni (ciottoli, ghiaia, sabbia, ecc.), è preferibile descrivere i risultati dell'analisi in termini dimensionali. Qualora si utilizzino nomi comuni, deve essere riportato lo standard di riferimento.

5.4. Presentare i risultati sotto forma tabellare o utilizzando i dati per costruire una curva di distribuzione.

6. Note

La quantità di campione prelevata in campo deve essere rappresentativa della tessitura, specialmente se deve essere determinata con una certa accuratezza la quantità delle particelle più grandi. La *tabella 4.1* riporta le quantità minime raccomandate.

Dimensione massima del materiale che forma più del 10% del terreno (mm)	Quantità minima del campione da prelevare (kg)
63	50
50	35
37,5	15
28	5
20	2
14	1
10	0,5
6,3	0,2
5	0,2
< 2	0,1

Tabella 4.1. *Quantità minima del campione da prelevare, in funzione della dimensione dei materiali che formano il terreno.*

METODO 5

DETERMINAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE (TESSITURA) PER SETACCIATURA AD UMIDO E SEDIMENTAZIONE

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della distribuzione dimensionale delle particelle del terreno, definita anche tessitura, limitatamente alle particelle che passano al setaccio da 2 mm.

Il metodo è applicabile a tutti i terreni non organici e non torbosi, ovvero che contengono meno di 120 g/kg di carbonio organico.

2. Principio

La tessitura viene determinata per setacciatura ad umido. Le particelle che passano l'ultimo setaccio vengono determinate per sedimentazione.

3. Interferenze

3.1. La presenza di aggregati debolmente legati interferisce nella determinazione della particelle primarie. Pertanto la sostanza organica va eliminata e si deve aggiungere un agente disperdente.

3.2. Altre interferenze possono essere date da sali solubili, gesso, ossidi di ferro e carbonati.

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Idrogeno perossido, H_2O_2, soluzione a 20 volumi.

4.2. Sodio esametafosfato, $(NaPO_3)_6$, soluzione 33 g/l tamponata a pH=9,8: sciogliere 33 g di $(NaPO_3)_6$ e 7,0 g di sodio carbonato anidro, Na_2CO_3, in 1000 ml di acqua. Conservare al riparo dalla luce e sostituire la soluzione almeno una volta al mese.

4.3. 2-Ottanolo, $C_6H_{13}CH(OH)CH_3$, o agente antischiuma volatile simile (etanolo o metanolo).

4.4. Etanolo, CH_3CH_2OH, miscela con acqua in rapporto 1:1 (v/v).

4.5. Acido acetico, CH_3CO_2H, soluzione 100 ml/l: diluire 100 ml di acido acetico al 99% (ρ=1,05) a 1000 ml con acqua.

4.6. Sodio ditionito, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, soluzione 40 g/l: sciogliere 27,34 g di sodio acetato, $NaC_2H_3O_2$, in circa 900 ml di acqua in un becher da 1000 ml, aggiungere 40 g di $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Portare il pH della soluzione a 3,8 con acido acetico (4.5). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare.
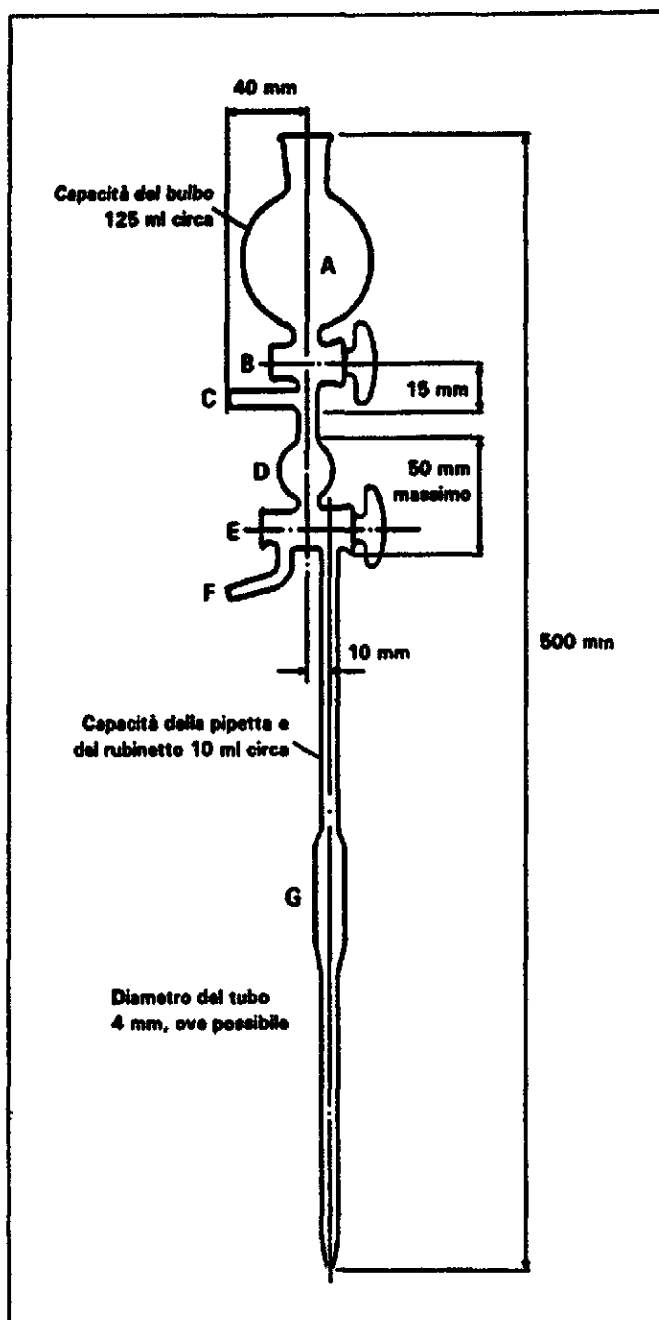
Figura 5.1. Pipetta da campionamento

5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

5.1. Setacci test tipo UNI 2331/2332, aventi le seguenti luci (in mm): 1,0, 0,5, 0,25, 0,20, 0,125, 0,100 e 0,050, con gli opportuni coperchi e contenitori.

5.2. Pipetta per campionamento da 25 ml (*figura 5.1*) con relativo supporto, come da *figura 5.2*.

5.3. Bagno termostatico che possa essere mantenuto a 20±0,5°C, accogliendo il cilindro da sedimentazione immerso fino alla tacca di 500 ml senza far vibrare il contenuto del cilindro.
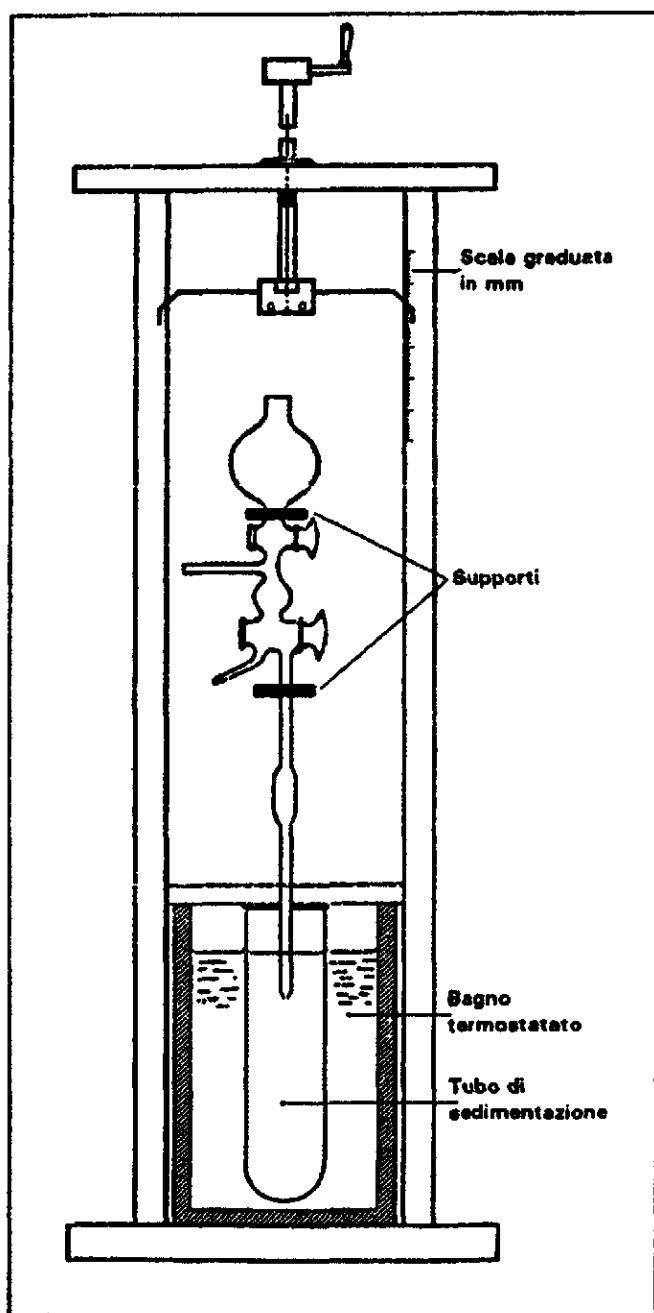
Figura 5.2. Supporto per la pipetta da campionamento.

5.4. Cilindri di vetro per sedimentazione senza beccuccio di diametro interno di circa 50 mm e lunghezza totale di 350 mm, graduati a 500 mm e tappi di gomma.

5.5. Agitatore in materiale non corrodibile, come da *figura 5.3*.

5.6. Bottiglie per pesate di vetro con tappi a smeriglio.

5.7. Agitatore meccanico in grado di far ruotare sottosopra il contenitore ad una velocità da 20 a 60 rivoluzioni al minuto.

5.8. Suddivisore di campioni.

5.9. Forno per essiccazione in grado di mantenere una temperatura di 105÷110°C.

5.10. Cronometro.

5.11. Essiccatore contenente gel di silice.

5.12. Becher a forma alta da 650 ml con coperchio di vetro o bottiglie da centrifuga da 300 ml.

5.13. Centrifuga in grado di ospitare bottiglie da 300 ml.

5.14. Piastra riscaldante in grado di mantenere una temperatura di 105÷110°C.
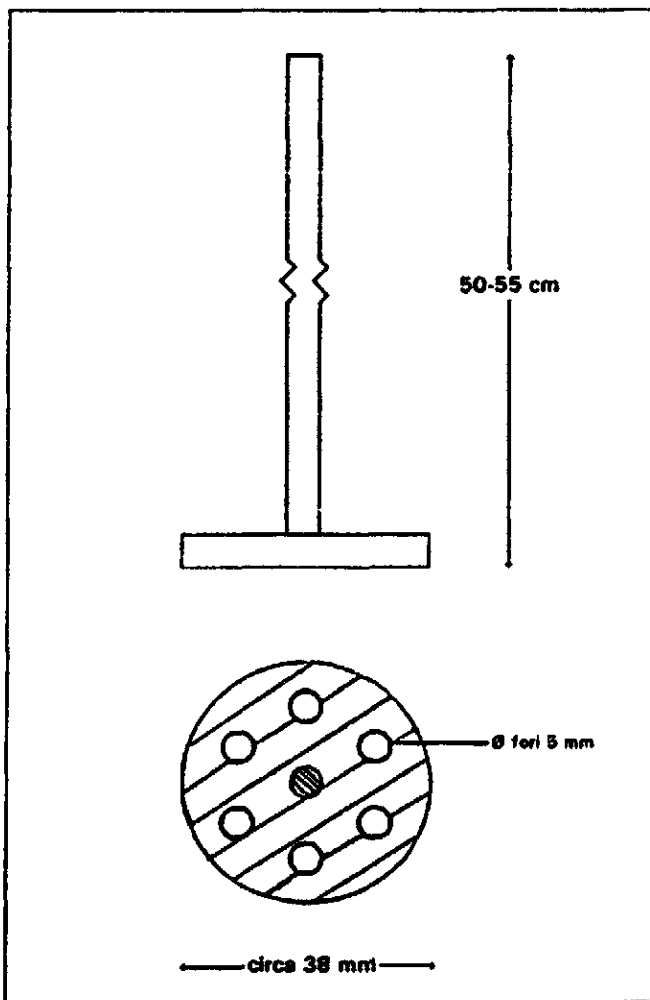
Figura 5.3. Agitatore in materiale non corrodibile.

6. Procedimento

6.1. Calibrazione della pipetta

6.1.1. Pulire ed asciugare completamente la pipetta 5.2 ed immergerne la punta nell'acqua. Per mezzo di un tubo collegato a C portare l'acqua nella pipetta al di sopra di E. Drenare l'acqua al di sopra di E attraverso F.

6.1.2. Drenare la pipetta in una bottiglia da pesata di massa conosciuta e determinare la nuova massa. Dalla massa nota calcolare il volume interno della pipetta. Ripetere la procedura tre volte e mediare i tre volumi, con la precisione di 0,05 ml.

6.2. Correzione del sodio esametafosfato

6.2.1. Ogni volta che viene preparato nuovamente il sodio esametafosfato (4.2), pipettare 25 ml della soluzione 4.2 in uno dei tubi sedimentatori di vetro e riempire il tubo fino alla tacca dei 500 ml con acqua. Miscelare accuratamente il contenuto del tubo.

6.2.2. Porre il tubo in un bagno ad acqua alla temperatura di 20°±0,1C, e mantenerlo per almeno un'ora. Ogniqualvolta viene prelevato un campione dal tubo di campionamento prendere anche un campione della soluzione disperdente dal tubo di sedimentazione nel contenitore utilizzando una pipetta.

6.2.3. Drenare la pipetta in una bottiglia da pesata in vetro di massa conosciuta, portare a secchezza il contenuto della bottiglia a 105°C. Lasciar raffreddare la bottiglia nell'essiccatore e determinare la massa del residuo nella bottiglia con una precisione di 0,001g (m_r).

6.3. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

6.4. Eliminazione di fattori di interferenza

6.4.1. Nei suoli con valori di conducibilità (1:2) superiori a 1 mS/cm (cfr. metodo 8) i sali solubili devono essere rimossi mediante uno scuotimento vigoroso del suolo con un largo eccesso di miscela etanolo:acqua (4.4), rimovendo il solvente dopo centrifugazione delle miscela. Ripetere il trattamento più volte, fino a quando la conducibilità scende al di sotto di 1 mS/cm.

6.4.2. Nei suoli ricchi in gesso, questo va rimosso scuotendo il suolo con un largo eccesso di acqua che viene successivamente allontanata per centrifugazione. Ripetere il trattamento fintanto che il solfato non viene più riscontrato nell'acqua di lavaggio.

6.4.3. Nei suoli ricchi in ossidi di ferro, questi possono essere rimossi agitando il suolo per una notte con sodio ditionito (4.6), nel rapporto suolo:soluzione di 1:40 (m/m).

6.4.4. I carbonati di calcio e magnesio possono essere rimossi trattando il suolo con un largo eccesso di acido acetico (4.5), riscaldando fino a 80°C. Recuperare il residuo per filtrazione, lavandolo per rimuovere le tracce di acido.

6.5. Presa del campione

Pesare con precisione di 0,001 g una quantità di suolo compresa tra 10 g (terreni argillosi) e 30 g (terreno sabbioso) e introdurre il campione in un becher da 650 ml o in un tubo da centrifuga da 300 ml.

6.6. Distruzione della sostanza organica

6.6.1. Aggiungere circa 30 ml di acqua al campione del test e fare in modo che il campione venga bagnato completamente. Aggiungere 30 ml di idrogeno perossido (4.1) e miscelare il contenuto del contenitore molto dolcemente con una bacchetta di vetro.

6.6.2. Fare reagire vivacemente, coprire il recipiente e lasciare tutta la notte. Controllare la formazione di schiume con 2-ottanolo (4.3).

6.6.3. Porre il recipiente su una piastra riscaldante e riscaldare cautamente. Tenere sotto controllo la formazione di schiuma utilizzando 2-ottanolo (4.3) e mescolare il contenuto frequentemente. Evitare di portare a secchezza, aggiungendo acqua se necessario.

6.6.4. Portare la soluzione a leggera ebollizione e tenere riscaldata fino a che tutti i segni di formazione di bolle dovute alla decomposizione dell'H_2O_2 non cessano.

6.6.5. Se vi è ancora presenza di sostanza organica indecomposta, rimuovere il contenitore dalla fonte di calore, lasciare raffreddare e ripetere il trattamento con idrogeno perossido (4.1).

6.6.6. Se la distruzione della sostanza organica è stata condotta in una bottiglia da centrifuga, portare il contenuto a 150÷200 ml con acqua. Se è stato utilizzato un bicchiere di vetro, trasferire il contenuto in una bottiglia da centrifuga, avendo cura di rimuovere tutte le tracce di materiale sulle pareti del becher per mezzo di un tampone di gomma montato su una bacchetta di vetro. Anche in questo caso il volume finale dovrà essere di 150÷200 ml.

6.6.7. Centrifugare fino ad ottenere un surnatante limpido e decantarlo o rimuovere attraverso aspirazione. Ripetere il trattamento fino a che il surnatante rimane incolore o debolmente colorato.

6.7. Dispersione

6.7.1. Aggiungere 100 ml di acqua al tubo da centrifuga, agitare il contenuto fino a che tutto il campione di suolo ritorna in sospensione e aggiungere 25 ml di agente disperdente per mezzo di una pipetta.

6.7.2. Mantenere in agitazione il tubo da centrifuga per una notte intera sull'agitatore 5.7.

6.8. Setacciatura ad umido a 0,050 mm

6.8.1. Porre un setaccio con luce di 0,050 mm in un imbuto di larghezza opportuna e porre l'imbuto verticalmente su di un tubo da sedimentazione di 500 ml.

6.8.2. Trasferire quantitativamente dal tubo da centrifuga la sospensione dispersa sul setaccio e risciacquare il suolo

usando un getto d'acqua, agitando la sospensione con un bacchetta di vetro munita di un raschiatore di gomma per evitare intasamenti. Il volume totale dei lavaggi non deve superare i 500 ml, avendo cura di trasferire nel cilindro le particelle eventualmente aderite all'imbuto.

6.8.3. Quando l'acqua di risciacquo che attraversa il setaccio si presenta limpida togliere il setaccio dall'imbuto e trasferire il residuo dal setaccio in un contenitore tarato, ponendola poi in stufa ad una temperatura di 105°C fino a secchezza.

6.8.4. Lasciar raffreddare il residuo e ripetere l'operazione di setacciatura ad umido utilizzando i setacci con apertura di maglie compresa tra 2,0 e 0,050. Seccare i setacci e il loro contenuto in stufa a 105°C, raffreddare e pesare le frazioni trattenute su ciascun setaccio registrandone i pesi.

6.9. Sedimentazione

6.9.1. Portare il volume del liquido di sedimentazione a 500 ml con acqua. Porre il tubo da sedimentazione in un bagno mantenuto alla temperatura costante di 20°C in modo tale che il tubo sia immerso fino al segno corrispondente ai 500 ml. Lasciare che il tubo ed il contenuto raggiungano la temperatura del bagno.

6.9.2. Agitare il contenuto del tubo di sedimentazione molto vigorosamente, anche per mezzo di un agitatore ad immersione in grado di muovere tutta la massa, assicurandosi che non vi sia materiale aderente alla base del tubo. Riporre il tubo nel bagno a temperatura costante.

6.9.3. Nel momento in cui il tubo è riposto nel bagno o l'agitatore ad immersione viene fermato far partire la rilevazione del tempo. Se è stato usato un tappo di gomma per chiudere il tubo nella fase di agitazione rimuoverlo avendo cura di non smuovere la sospensione.

6.9.4. Circa 15 secondi prima che si proceda alla presa del campione introdurre la pipetta con il rubinetto E chiuso, verticalmente nella sospensione del suolo e al centro del tubo di sedimentazione fino a che la punta è ad una appropriata profondità (con la precisione di 1 mm) al di sotto della superficie della sospensione. Porre particolare attenzione nel disturbare il meno possibile la sospensione e completare l'operazione in circa 10 secondi.

6.9.5. Aprire il rubinetto E ed aspirare un campione di sospensione tale per cui la pipetta ed il foro del rubinetto E siano pieni. Questa operazione di campionamento dovrebbe durare circa 10 secondi.

6.9.6. Estrarre la pipetta dalla sospensione al di sopra del tubo di sedimentazione. Durante il campionamento qualche particella della sospensione potrebbe essere stata aspirata al di sopra del rubinetto E nel bulbo D. Portare questo surplus in un piccolo becher posto al di sotto del tubo F aprendo il rubinetto E in modo che E e D siano collegati. Risciacquare con acqua dal serbatoio A fino a D e farla defluire attraverso F fino a che non rimanga alcuna particella nel sistema.

6.9.7. Porre un contenitore tarato di massa nota sotto la punta della pipetta ed aprire il rubinetto E in modo che il contenuto della pipetta possa essere posto nel contenitore. Risciacquare ogni traccia di sospensione introducendo acqua dal serbatoio A e lasciarla defluire attraverso il sistema.

6.9.8. Porre il contenitore tarato contenente il residuo in stufa a 105°C fino a secchezza. Raffreddare il contenitore in essiccatore e ripesare fino a peso costante. Determinare quindi la massa del residuo (m_r).

6.9.9. Eliminare ogni sedimento presente sull'esterno della pipetta e prelevare gli ulteriori campioni in accordo con i tempi calcolati con la seguente espressione (cfr. *tabella 5.1*):

$$t = \frac{0,001835}{D^2} \cdot \left(\frac{\eta \, h}{d_s - d_f} \right)$$

dove:

- t è il tempo di campionamento, espresso in secondi;
- D è il diametro della sfera, espresso in mm;
- η è la viscosità della soluzione sospendente, espressa in g/(m·s) (tabella 5.2);
- h è la profondità di campionamento, espressa in mm;
- d_f è la massa volumica del liquido sospendente, espressa in Mg/mc (g/ml) (tabella 5.2);
- d_s è la massa volumica media delle particelle, espressa in Mg/mc (g/ml);
- 0,001835 è una costante che tiene conto dell'accelerazione di gravità.

Diametro della sfera (µm)	Tempi di inizio del campionamento per particelle con massa volumica...								
	2,50 Mg/mc			2,60 Mg/mc			2,70 Mg/mc		
	ore	min	sec	ore	min	sec	ore	min	sec
50	0	0	49	0	0	46	0	0	43
20	0	5	8	0	4	49	0	4	32
5	1	22	15	1	17	07	1	12	35
2	8	34	04	8	1	57	7	33	36

***Tabella 5.1.** Tempi di inizio del campionamento a 20°C e ad una profondità di 100±1 mm.*

Temperatura °C	Massa volumica *Mg/mc*	Viscosità *g/(m·s)*
10	1,313	1,00077
15	1,145	1,00017
20	1,009	0,99927
25	0,897	0,99811
30	0,804	0,99672

***Tabella 5.2.** Valori di massa volumica (d_f) e viscosità (η) della soluzione sospendente al variare della temperatura. I valori intermedi possono essere ottenuti per interpolazione*

7. Espressione dei risultati

7.1. La distribuzione dimensionale delle particelle si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

7.2. Calcolare la massa del solido in sospensione in 500 ml per ciascun prelievo con l'espressione:

$$W_n = 500 \cdot \frac{s_n}{V_c}$$

dove:

W_n è la massa del solido in sospensione in 500 ml, espressa in grammi;

s_n è la massa dei materiali derivati dal prelievo con la pipetta, espresso in grammi (cfr. 6.9.8);

V_c è il volume della pipetta, in ml.

7.3. Calcolare la massa del sale disperdente in 500 ml di soluzione con l'espressione:

$$W_r = 500 \frac{m_r}{V_c}$$

dove:

W_r è la massa del materiale solido in 500 ml di soluzione disperdente, espressa in grammi;

m_r è la massa del residuo ricavato al punto 6.2.3;

V_c è il volume della pipetta, in ml.

7.4. Per esempio registrare le masse delle frazioni ai diversi prelievi come di seguito (cfr. 7.2):

frazione < 0,050 mm = W_1

frazione < 0,020 mm = W_2

frazione < 0,002 mm = W_3

la massa delle diverse frazioni, espresse in grammi, può quindi essere calcolata come di seguito:

massa della frazione 0,050÷0,020 mm = W_1-W_2

massa della frazione 0,020÷0,002 mm = W_2-W_3

massa della frazione < 0,002 mm = W_3-W_r

7.5. La massa del campione con diametro inferiore a 2 mm (m_t) è costituita dalla somma delle masse delle frazioni ottenute dalla setacciatura ad umido a 0,050 mm e le masse delle frazioni ottenute per calcolo come nella sezione 7.2. Calcolare le proporzioni di ciascuna frazione inferiore a 2 mm come:

$$\textit{Frazione (g / kg)} = 1000 \frac{\textit{massa della frazione}}{m_t}$$

7.6. Non essendovi un accordo generalizzato sulla definizione delle diverse frazioni (sabbia, limo, argilla, ecc.), è preferibile descrivere i risultati dell'analisi in termini dimensionali. Qualora si utilizzino nomi comuni, deve essere riportato lo standard di riferimento (*tabella 5.3*).

7.7. I dati ottenuti come in 7.2 possono essere utilizzati per costruire una curva cumulativa di distribuzione.

Denominazione	ø (millimetri)
Società internazionale di scienza del suolo (ISSS)	
Sabbia grossa	0,2 − 2,0
Sabbia fine	0,02 − 0,2
Limo	0,002 − 0,02
Argilla	< 0,002
Dipartimento dell'agricoltura USA (USDA)	
Sabbia molto grossa	1,0 − 2,0
Sabbia grossa	0,5 − 1,0
Sabbia media	0,25 − 0,5
Sabbia fine	0,10 ÷ 0,25
Sabbia molto fine	0,05 ÷ 0,10
Limo	0,002 ÷ 0,05
Argilla	< 0,002

***Tabella 5.3.** Classificazione delle particelle del suolo secondo i due sistemi maggiormente utilizzati.*

METODO 6

DETERMINAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE (TESSITURA) PER MEZZO DELL'IDROMETRO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della distribuzione dimensionale delle particelle del terreno, definita anche tessitura, limitatamente alle particelle che passano al setaccio dei 2 mm.

Il metodo è applicabile a tutti i terreni con un contenuto di carbonio organico non superiore a 30 g/kg.

2. Principio

2.1. La tessitura viene determinata sulla base delle variazioni nel tempo della massa volumica di una sospensione di suolo. I valori di massa volumica sono messi in relazione in modo empirico alla dimensione delle particelle, in maniera che, scegliendo opportuni tempi, una lettura di massa volumica può essere una misura di una data dimensione delle particelle.

2.2. La massa volumica viene misurata con speciali idrometri il cui stelo è tarato direttamente in unità di misura (nel caso dell'ASTM 152H direttamente in g/l). Questi valori si riferiscono alla quantità di particelle inferiori ad un determinato diametro in una sospensione contenente il terreno secco.

3. Interferenze

Il metodo non prevede pretrattamenti per rimuovere la sostanza organica o il carbonato di calcio. I risultati sono quindi approssimati se il suolo contiene parecchia sostanza organica o calcare. Risultati migliori sono ottenuti con opportuni pretrattamenti (cfr. metodo 5).

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Sodio esametafosfato, $(NaPO_3)_6$, soluzione 50 g/l: sciogliere 50 g di $(NaPO_3)_6$ in 1000 ml di acqua. Conservare al riparo dalla luce e sostituire la soluzione almeno una volta al mese.

4.2. 2-Ottanolo, $C_6H_{13}CH(OH)CH_3$, o agente antischiuma volatile simile (etanolo o metanolo).

5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

5.1. Cilindri per idrometro di Bouyoucos con diametro di circa 60 mm, tarati a 1000 ml (ASTM CL 271).

5.2. Densimetro con scala Bouyoucos in g/l (ASTM 152H).

5.3. Cronometro.

5.4. Dosatore da 100 ml.

5.5. Disaggregatore (ASTM D-422/CL 272A).

5.6. Termometro con scala 0÷50°C, divisione 1°C.

6. Procedimento

6.2. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

6.2. Presa del campione

In un becher da 250 ml trasferire le seguenti quantità di campione:

6.2.1 suoli sabbiosi: 100 g;

6.2.2 altri suoli, 50 g.

6.3. Dispersione

6.3.1. Aggiungere 100 ml di soluzione 4.1, mescolare e lasciare a riposo per una notte.

6.3.2. Porre la sospensione nel bicchiere metallico dell'agitatore 5.5 ed aggiungere acqua fino a 5 cm dall'orlo del bicchiere. Collegare il bicchiere all'agitatore e agitare per due minuti a 14.000÷16.000 giri/minuto oppure per novo minuti a 900 giri/minuto.

6.3.3. Versare quantitativamente il contenuto del bicchiere nel cilindro di sedimentazione 5.1 e portare a 1000 ml con acqua. Tappare il cilindro ed effettuare 20 doppi capovolgimenti completi per omogeneizzare al massimo la sospensione. Operare lentamente per evitare di emulsionare il liquido.

6.4. Lettura del campione

6.4.1. Porre il cilindro a riposo e da questo istante iniziare a misurare il tempo di sedimentazione. Se necessario aggiungere rapidamente alcune gocce di agente antischiuma.

6.4.2. Scegliere il tempo per la prima lettura, in funzione delle dimensioni delle particelle che si intendono individuare, secondo la *tabella 6.1*.

6.4.3. Un minuto prima del tempo prescelto immergere il densimetro 5.2 nella sospensione, accompagnandolo nella

discesa con la mano ed effettuare la prima lettura al tempo esatto, calcolato dal momento in cui il cilindro è stato posto a riposo.

6.4.4. Estrarre il densimetro dalla sospensione e misurare la temperatura immergendo non troppo profondamente il termometro 5.6 per evitare di rimescolare la sospensione.

6.4.5. Dopo 24 ore, effettuare la seconda lettura della massa volumica e della temperatura, con le medesime modalità.

6.5. Lettura della soluzione disperdente

Porre 100 ml di soluzione 4.1 in un cilindro 5.1 e portare a volume con acqua. Effettuare la lettura a 20±0,1°C con le modalità indicate in 6.4.3. Porre la massima attenzione alla temperatura di lettura.

7. Espressione dei risultati

7.1. La distribuzione dimensionale delle particelle si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

7.2. Le quantità W_n di particelle presenti nelle diverse frazioni esaminate si ricavano dalla relazione:

$$W_n = D_n + 0{,}36 \cdot (T_n - 20) - D_0$$

Pertanto:

$$C_1 = 1000 - 1000 \frac{D_1 + 0{,}36 \cdot (T_1 - 20) - D_0}{P}$$

$$C_2 = 1000 - C_1 - C_3$$

$$C_3 = 1000 \frac{D_2 + 0{,}36 \cdot (T_2 - 20) - D_0}{P}$$

dove:

C_1 è la frazione granulometrica più grossolana, espressa in g/kg nel terreno;

C_2 è la frazione granulometrica intermedia, espressa in g/kg nel terreno;

C_3 è la frazione granulometrica più fine, espressa in g/kg nel terreno;

D_0 è la massa volumica della soluzione 4.1 (cfr. 6.5);

D_1 è la massa volumica alla prima lettura (cfr. 6.4.3);

D_2 è la massa volumica alla seconda lettura (cfr. 6.4.5);

T_1 è la temperatura alla prima lettura (cfr. 6.4.4);

T_2 è la temperatura alla seconda lettura (cfr. 6.4.5);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7.3. Non essendovi un accordo generalizzato sulla definizione delle diverse frazioni (sabbia, limo, argilla, ecc.), è preferibile descrivere i risultati dell'analisi in termini dimensionali. Qualora si utilizzino nomi comuni, deve essere riportato lo standard di riferimento (cfr. tabella 5.3).

7.4. Presentare i risultati sotto forma tabellare o utilizzando i dati per costruire una curva cumulativa di distribuzione.

Classificazione		ø	Tempo di
USDA	ISSS	µm	misurazione
Argilla	Argilla	2	24 ore 0 min 0 sec
Limo	Limo	20	0 ore 5 min 0 sec
	Sabbia	50	0 ore 0 min 40 sec
Sabbia		2000	
Scheletro	Scheletro		

Tabella 6.1. Tempi di misurazione con l'idrometro.

METODO 7

DETERMINAZIONE DELLA REAZIONE (pH)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di metodi per la determinazione potenziometrica della reazione (pH) del suolo.

I metodi sono applicabili a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il pH è determinato per via potenziometrica, dopo taratura del sistema di misura, su sospensioni:

2.1. Suolo-acqua: i valori ottenuti non rispecchiano fedelmente il valore del pH in campo, ma sono indicativi della reazione del sistema.

2.2. Suolo-soluzione di sali neutri (KCl o $CaCl_2$): i valori ottenuti sono maggiormente correlati al grado di saturazione e alla natura del complesso di scambio.

2.3. Suolo-soluzione di NaF: i valori ottenuti servono per caratterizzare gli andisuoli.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Soluzione tampone al borace (pH=9,18 a 25°C): porre 3,80 g di sodio tetraborato, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, in un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere con acqua distillata e bollita di fresco e portare a volume alla temperatura di 25°C. Conservare in bottiglia di polietilene. Rinnovare la soluzione mensilmente.

3.2. Soluzione tampone al fosfato bisodico-monopotassico (pH=6,86 a 25°C): introdurre 3,388 g di fosfato monopotassico, e 3,533 g di fosfato bisodico in un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere con acqua distillata e bollita di fresco e portare a volume a 25°C. Impiegare sali essiccati in stufa a 130°C per due ore. Conservare la soluzione in frigorifero.

3.3. Soluzione tampone al ftalato monopotassico (pH= 4,01 a 25°C): introdurre 10,12 g di ftalato acido di potassio in un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere con acqua distillata e bollita di fresco, portare a volume.

3.4. Potassio cloruro, KCl, soluzione 1 mol/l: sciogliere 74,6 g di KCl in un litro di acqua.

3.5. Calcio cloruro, $CaCl_2$, soluzione 0,01 mol/l: sciogliere 1,11 g di $CaCl_2$ (o 1,47 g di $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) in un litro di acqua.

3.6. Sodio fluoruro, NaF, soluzione satura: porre 50 g di NaF in un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere con acqua e portare a volume. Trasferire in una bottiglia di plastica da 1 litro e lasciare a riposo per due giorni agitando occasionalmente. Prelevare quindi 50 ml del decantato e porli in un becher. Il pH della soluzione dovrebbe essere compreso tra 7,2 e 8,1. Aggiungere 2 o 3 gocce di fenolftaleina 2,5 g/l e titolare con NaOH 0,01 mol/l fino a colorazione rosa (pH=8,2÷8,3). Se la soluzione ha un valore di pH maggiore di 8,2 o se l'acidità titolabile supera 0,25 meq/l, scartare la soluzione e prepararla nuovamente.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. pH-metro con compensazione di temperatura.

4.2. Elettrodo di vetro con elettrodo di riferimento o dielettrodo combinato.

4.3. Agitatore magnetico.

5. Procedimento

5.1. Taratura del sistema di misura

Tarare il sistema di misura facendo uso di una soluzione tampone di riferimento avente pH vicino a quello del campione. Controllare la linearità del sistema, facendo uso di almeno un'altra soluzione di riferimento a pH diverso.

5.2. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.3. Misurazione della reazione

5.3.1. pH in acqua

5.3.1.1. Addizionare acqua ad un campione di terra nella proporzione suolo:acqua di 1:2,5 (m/m). Agitare con bacchetta di vetro e lasciare a riposo per una notte.

5.3.1.2. Introdurre il sistema elettrodico nella sospensione mantenuta in agitazione e rilevare il valore del pH.

6.3.2. pH in KCl

5.3.2.1. Addizionare ad un campione di terra la soluzione di KCl (3.4) nella proporzione suolo:soluzione di 1:2,5 (m/m). Agitare con bacchetta di vetro e lasciare a riposo per una notte.

5.3.2.2. Introdurre il sistema elettrodico nella sospensione mantenuta in agitazione e rilevare il valore del pH.

5.3.3. pH in $CaCl_2$

5.3.3.1. Addizionare ad un campione di terra la soluzione di $CaCl_2$ (3.5) nella proporzione suolo:soluzione di 1:2,5 (m/m). Agitare con una bacchetta di vetro e lasciare a riposo per una notte.

5.3.3.2. Introdurre il sistema elettrodico nella sospensione mantenuta in agitazione e rilevare il valore del pH.

5.3.4. pH in NaF

5.3.4.1. Addizionare ad un campione di terra la soluzione di NaF (3.6) nella proporzione suolo:soluzione di 1:50 (m/m). Agitare la sospensione per un minuto.

5.3.4.2. Introdurre il sistema elettrodico nel terzo superiore della sospensione. Riagitare per un minuto e leggere il pH esattamente 2 minuti dopo l'aggiunta della soluzione di NaF.

6. Espressione dei risultati

Il risultato è espresso come unità di pH, con due cifre decimali, precisando la soluzione utilizzata.

METODO 8

DETERMINAZIONE DELLA CONDUCIBILITÀ

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della conducibilità elettrica specifica in estratti acquosi del terreno.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il metodo consiste nella determinazione diretta (strumentale) della conducibilità elettrica specifica in estratti acquosi del terreno.

Gli estratti acquosi possono essere nel rapporto suolo-acqua 1:2 oppure a saturazione («pasta satura»)

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Potassio cloruro, KCl, soluzione standard 0,1 mol/l: sciogliere 7,455 g di KCl, essiccato in stufa a 105°C, in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua.

3.2. Potassio cloruro, KCl, soluzione standard 0,02 mol/l: prelevare 200 ml di soluzione standard 3.1 con buretta di precisione e diluire con acqua in matraccio tarato da 1000 ml.

3.3. Potassio cloruro, KCl, soluzione standard 0,002 mol/l: prelevare 20 ml di soluzione standard 3.1 con buretta di precisione e diluire con acqua in matraccio tarato da 1000 ml.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Capsule di porcellana a fondo tondo (Ø 13 cm circa).

4.2. Pompa da vuoto.

4.3. Conduttivimetro con cella di misura.

4.4. Spatola di corno o di legno.

4.5. Imbuti di Buchner (Ø 10 cm).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Preparazione dell'estratto di pasta satura

5.2.1. Ammucchiare a forma di cono in una capsula di porcellana a fondo tondo 100÷150 g di terreno.

5.2.2. Aggiungere lentamente acqua, facendola scorrere tra la base del cono e la parete della capsula in modo che il campione si imbibisca. Coprire con un vetro e lasciare in riposto per una notte.

5.2.3. Il giorno successivo rimescolare la pasta con la spatola 4.4 e, con piccole aggiunte di suolo o di acqua, cercare di ottenere una pasta fluida, brillante, che scorra bene quando è presa con la spatola. La saturazione è superata quando si osserva la formazione di acqua libera in un solco praticato con la spatola e non è ancora raggiunta quando il solco stenta a chiudersi.

5.2.4. Filtrare la pasta satura su Buchner sotto vuoto. Il filtrato ottenuto viene sottoposto al dosaggio.

5.3. Preparazione dell'estratto 1:2

5.3.1. Pesare 20 g di terreno seccato e introdurlo in un becher.

5.3.2. Aggiungere 40 ml di acqua, agitare con una bacchetta di vetro per 1 minuto circa e lasciare a riposo per una notte.

5.3.3. Il giorno successivo filtrare su Buchner sotto vuoto o con imbuto a collo lungo e filtro in carta rapido. Il filtrato viene sottoposto al dosaggio.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Il liquido limpido ottenuto operando come sopra viene utilizzato per la determinazione mediante conduttivimetro a cella. L'esecuzione della misura viene effettuata immergendo la cella di lettura nel filtrato.

5.4.2. Utilizzando strumenti che forniscono solo la conduttanza è necessario determinare il fattore della cella. A tal fine effettuare la misura della conduttanza di soluzioni a conducibilità specifica nota, come quelle descritte in 3.

6. Espressione dei risultati

6.1. La conducibilità si esprime in mS/cm a 25°C, con due cifre decimali.

6.2. Con strumento che fornisce direttamente i valori

Nel caso si operi mediante uno strumento che fornisce direttamente i valori di conducibilità riportati a 25°C è sufficiente riportare il valore trovato effettuando la misura.

6.3. Con strumento che fornisce la conduttanza

6.3.1. Calcolo del fattore di cella

Calcolare il fattore di cella con l'espressione:

$$K = \frac{L_s}{C}$$

dove:

K è il fattore di cella;

C è la conduttanza di una soluzione standard preparata come al punto 3;

L_s è la conducibilità specifica della medesima soluzione (*tabella 8.1*).

6.3.2. Calcolo della conducibilità

Calcolare la conducibilità con la seguente espressione:

$$L = C \cdot F \cdot K$$

dove:

L è la conducibilità del terreno, espressa in mS/cm;

C è la conduttanza misurata, espressa in mS/cm;

K è il fattore di correzione della cella (cfr. 6.3.1);

F è il fattore per riportare il valore a 25 °C (*tabella 8.2*).

7. Note

7.1. Nel rapporto d'analisi specificare con quale rapporto terreno:acqua si è operato.

Temperatura	Conducibilità specifica (mS/cm)		
(°C)	0,100 mol/l	0,020 mol/l	0,002 mol/l
15	10,480	2;243	0,239
20	11,670	2,501	0,266
25	12,880	2,765	0,293
30	14,120	3,936	0,321

Tabella 8.1. Conducibilità specifica (L_s) delle soluzioni di KCl a diverse temperature.

Temperatura °C	Fattore (F)
5	1,613
10	1,411
15	1,247
20	1,112
25	1,000
30	0,907

Tabella 8.2. Fattore di correzione della conducibilità.

METODO 9

DETERMINAZIONE DEL «CALCARE TOTALE»

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del «calcare totale», inteso come la totalità dei carbonati ($CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3, ecc.) presenti in un terreno.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Determinazione gas-volumetrica della CO_2 che si sviluppa trattando il suolo con acido cloridrico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HCl (ρ = 1,186) con 500 ml di acqua.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Calcimetro di Dietrich-Fruehling (*figura 9.1*), contenente acqua satura di CO_2, leggermente colorata per comodità di lettura, o apparecchio equivalente.

4.2. Termometro per la misurazione della temperature ambientale.

4.3. Barometro.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

Nella boccia «A» porre le seguenti quantità di campione:

5.2.1. suoli con meno di 50 g/kg di carbonati: 5 g

5.2.2. suoli con carbonati compresi tra 50 e 80 g/kg: 1 g

5.2.3. suoli con più di 80 g/kg di carbonati: 0,5 g

5.3. Determinazione

5.3.1. Inserire nella boccia «A», dove è stato posto il terreno, una provetta di plastica contenente 10 ml di acido cloridrico (3.1) e adattare la boccia «A» al calcimetro mediante l'apposito tappo di chiusura.

5.3.2. Azzerare l'apparecchio equalizzando la pressione interna a quella esterna attraverso il rubinetto «C». Chiudere il rubinetto «C» e far sviluppare l'anidride carbonica inclinando la boccia «A» in modo che l'acido, fuoriuscendo dalla fiala, venga a contatto con il terreno.

5.3.3. La CO_2 sviluppata farà abbassare il livello dell'acqua nel tubo graduato «B». Provocare una leggera depressione abbassando il tubo di livello «D». Continuare ad agitare la boccia «A» fino a sviluppo completo della CO_2.

5.3.4. Uguagliare la pressione interna all'esterna portando l'acqua contenuta in «D» al medesimo livello di quella contenuta in «B». Attendere qualche minuto e, se i livelli non si sono spostati, eseguire la lettura gasvolumetrica.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il calcare totale si esprime in g/kg, senza cifre decimali.
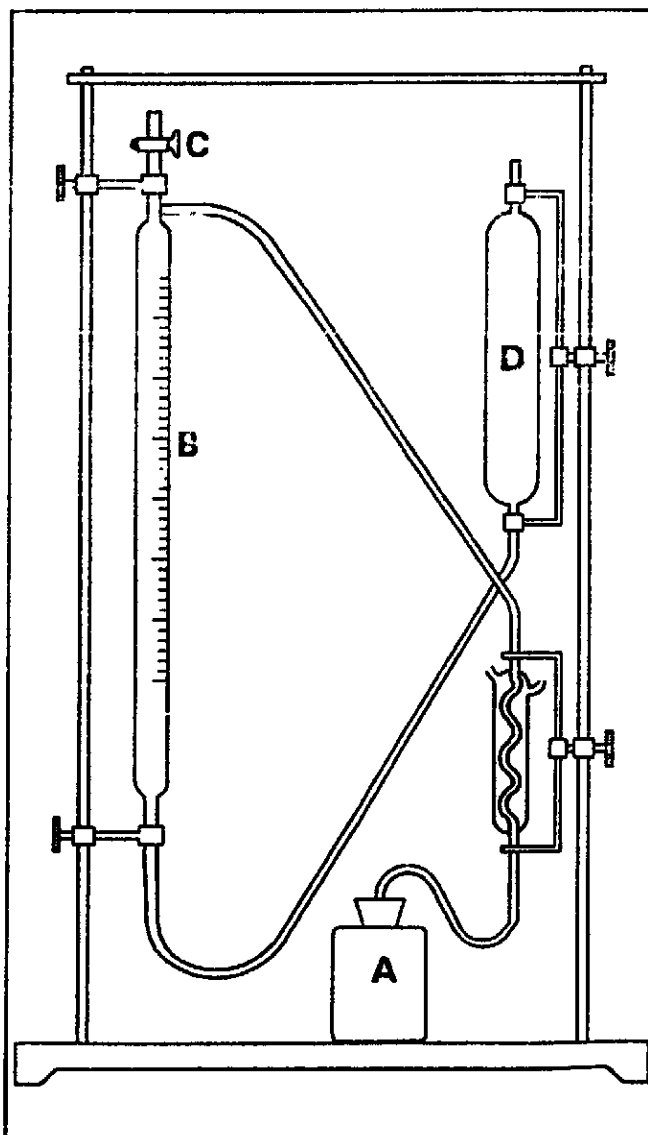
Figura 9.1. Calcimetro di Dietrich-Fruehling.

6.2. Standardizzazione del volume di gas svolto

Tenendo conto della temperatura e della pressione barometrica alla quale è stata eseguita l'analisi, riportare il volume del gas svolto alla temperatura di 0°C e alla pressione di 760 mm Hg (101,325 kPa) mediante l'espressione:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot (P_t - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

dove:

V_0 è il volume di gas svolto, corretto a 0°C e a pressione atmosferica di 101,325 kPa;

V_t è il volume, espresso in millilitri, del gas svolto alla pressione ed alla temperatura di analisi;

P_t è la pressione barometrica al momento dell'analisi, espressa in mm Hg;

t è la temperatura ambientale Celsius al momento dell'analisi, espressa in gradi Celsius;

f è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t, espressa in mm di Hg, ricavabile dalla *tabella 9.1* o dall'espressione empirica:

$$f = \exp\left(8{,}341 - \frac{3869{,}251}{t + 230}\right)$$

6.3. Calcolo del contenuto in calcare

Calcolare il contenuto di calcare totale nel modo seguente:

$$C = \frac{V_0 \cdot 0{,}0044655 \cdot 1000}{P}$$

dove:

C è il contenuto in calcare totale espresso in g/kg di $CaCO_3$ nel terreno;

V_0 è il volume di gas svolto, corretto a 0°C e a pressione atmosferica di 101,325 kPa (cfr. 6.2);

0,0044655 è l'equivalente gas volumetrico;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

Temperatura	Tensione di vapore
10°C	9,2 mm Hg
11°C	9,8 mm Hg
12°C	10,5 mm Hg
13°C	11,2 mm Hg
14°C	12,0 mm Hg
15°C	12,8 mm Hg
16°C	13,6 mm Hg
17°C	14,5 mm Hg
18°C	15,5 mm Hg
19°C	16,5 mm Hg
20°C	17,5 mm Hg
21°C	18,6 mm Hg
22°C	19,8 mm Hg
23°C	21,1 mm Hg
24°C	22,4 mm Hg
25°C	23,7 mm Hg
26°C	25,2 mm Hg
27°C	26,7 mm Hg
28°C	28,4 mm Hg
29°C	30,0 mm Hg
30°C	31,8 mm Hg
31°C	33,7 mm Hg
32°C	35,7 mm Hg
33°C	37,7 mm Hg
34°C	39,9 mm Hg
35°C	42,1 mm Hg

Tabella 9.1. Tensione di vapore dell'acqua.

METODO 10

DETERMINAZIONE DEL «CALCARE ATTIVO»

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del «calcare attivo», che rappresenta l'aliquota di calcare dotata di maggiore reattività, in relazione alla dimensione dei cristalli ed alla loro struttura.

2. Principio

Il calcare attivo è convenzionalmente dosato per trattamento a freddo con ammonio ossalato in eccesso.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio ossalato, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, soluzione 0,1 mol/l: solubilizzare 14,211 g di ammonio ossalato in 500 ml di acqua in un becher da 800 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.2. Potassio permanganato, $KMnO_4$, soluzione 0,1 mol/l: sciogliere 3,162 g di potassio permanganato in 1000 ml di acqua.

3.3. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione al 22% (v/v): in 500 ml di acqua contenuta in un becher da 800 ml addizionare, lentamente, 220 ml di acido solforico al 96% (ρ=1,84). Raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.4. Ammonio cloruro, NH_4Cl, soluzione 100 g/l.

3.5. Alluminio solfato, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, soluzione 100 g/l

3.6. Ammonio idrossido, NH_4OH, al 30% (ρ=0,892).

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore rotativo a 40 giri/minuto o agitatore oscillante a 120÷140 cicli/minuto.

4.2. Centrifuga a 3000 giri/minuto.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

Pesare 10 g di terreno e porli in un matraccio tarato da 250 ml.

5.3. Precipitazione del calcio

Portare a volume con la soluzione di ammonio ossalato (3.1) e agitare in agitatore rotativo od oscillante per 2 ore. Filtrare la sospensione raccogliendo il filtrato in un becher da 250 ml. Il filtrato può essere incolore o, nei casi di suoli umiferi, di colore bruno per la presenza di notevoli quantità di sostanza organica solubilizzata dall'ammonio ossalato.

5.4. Preparazione della soluzione per la titolazione

5.4.1. Suoli non umiferi

Prelevare 10 ml del filtrato con pipetta tarata e porli in un becher da 250 ml.

5.4.2. Suoli umiferi

Prelevare 25 ml del filtrato con pipetta tarata e porli in un matraccio tarato da 50 ml. Addizionare 10 ml di soluzione di ammonio cloruro (3.4), 5 ml di soluzione di alluminio solfato (3.5) e 5 ml di ammonio idrossido (3.6). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Centrifugare a 3000 giri/minuto per 5 minuti. Prelevare 20 ml del surnatante e porli in un becher da 250 ml.

5.5. Titolazione della soluzione

Addizionare 10÷15 ml di H_2SO_4 (3.3) e 60÷70 ml di acqua. Scaldare a 70÷80°C e titolare l'eccesso di ammonio ossalato con potassio permanganato (3.2) fino a colore debolmente rosa persistente.

5.6. Determinazione in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il calcare attivo si esprime in g/kg, senza cifre decimali

6.2. Calcolare il contenuto di calcare attivo nel modo seguente:

$$C = \frac{(B - B_1) \cdot K \cdot D \cdot 0{,}005 \cdot 1000}{P}$$

dove:

C è il contenuto in calcare attivo nel terreno, in g/kg;

B sono i ml di $KMnO_4$ consumati per la prova in bianco;

B_1 sono i ml di $KMnO_4$ consumati nell'analisi;

K è il fattore di correzione del $KMnO_4$;

D è il fattore di diluizione;

0,005 è l'equivalente volumetrico (g di $CaCO_3$ corrispondenti a 1 ml di $KMnO_4$);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi in grammi.

METODO 11

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI METALLI ALCALINI ED ALCALINO-TERROSI

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dei contenuti totali in metalli alcalini ed alcàlino-terrosi (litio, sodio, potassio, magnesio, calcio e stronzio).

Il metodo è applicabile a tutti i terreni

2. Principio

Il metodo prevede la distruzione dei colloidi organici, che potrebbero inglobare uno o più degli elementi da determinare, mediante calcinazione del campione e la disgregazione dei silicati mediante attacco del residuo di calcinazione con acido fluoridrico. I sali vengono solubilizzati con soluzione acida e i metalli sono dosati per spettrofotometria in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido fluoridrico, HF, al 50% (ρ=1,16).

3.2. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 1:4 (v/v): in 750 ml di acqua addizionare lentamente 250 ml di H_2SO_4 al 96% (ρ=1,84) e raffreddare.

3.3. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) con 500 ml di acqua.

3.4. Lantanio ossido, La_2O_3, soluzione a 10 g/l di La: umettare 11,73 g di La_2O_3 con acqua. Addizionare lentamente 100 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) per sciogliere l'ossido di lantanio e portare a 1000 ml con acqua.

3.5. Cesio solfato, Cs_2SO_4, soluzione a 15 g/l di Cs: sciogliere 20,42 g di Cs_2SO_4 in acqua e portare a 1000 ml con acqua. Conservare in bottiglia di plastica.

3.6. Litio, soluzione standard a 50 mg/l di Li: pesare 6,1077 g di litio cloruro, LiCl, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 25 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.7. Sodio, soluzione standard a 50 mg/l di Na: pesare 2,5421 g di sodio cloruro, NaCl, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 25 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.8. Potassio, soluzione standard a 50 mg/l di K: pesare 1,9067 g di potassio cloruro, KCl, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 25 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.9. Magnesio, soluzione standard a 50 mg/l di Mg: pesare 1,6582 g di magnesio ossido, MgO, calcinato a 800°C in muffola per 2 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.3) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 25 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.10. Calcio, soluzione standard a 100 mg/l di Ca: Pesare 2,4973 g di calcio carbonato, $CaCO_3$, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.3.) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 50 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.11. Stronzio, soluzione standard a 100 mg/l di Sr: pesare 1,6849 g di stronzio carbonato, $SrCO_3$, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.3.) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Dalla soluzione prelevare 50 ml e trasferirli in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.12. Litio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.6 prelevare con buretta di precisione 10, 20 e 30 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4). Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di litio di 1, 2 e 3 mg/l.

3.13. Sodio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.7 prelevare con buretta di precisione 5, 10 e 15 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di cesio (3.5). Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di sodio di 0,5, 1 e 1,5 mg/l.

3.14. Potassio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.8 prelevare con buretta di precisione 10, 20 e 30 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4). Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di potassio di 1, 2 e 3 mg/l.

3.15. Magnesio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.9 prelevare con buretta di precisione 5, 10 e 15 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4). Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di magnesio di 0,5, 1 e 1,5 mg/l.

3.16. Calcio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.10 prelevare con buretta di precisione 10, 20 e 30 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4). Portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di calcio di 2, 4 e 6 mg/l.

3.17. Stronzio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.11 prelevare con buretta di precisione 10, 20 e 30 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4). Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di stronzio di 2, 4 e 6 mg/l.

3.18. Prova in bianco per il sodio: dalla soluzione 3.5 prelevare con buretta di precisione 50 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.19. Prova in bianco per litio, potassio, magnesio, calcio e stronzio: dalla soluzione 3.4 prelevare con buretta di precisione 50 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Capsule di platino.

4.2. Forno a muffola.

4.3. Bagnomaria

4.4. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

5.1.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,2 mm.

5.1.2. Essiccare il terreno a 105°C fino a massa costante, come descritto nel metodo 3.

5.2. Preparazione della soluzione

5.2.1. Pesare 1,000 g di terreno secco in capsula di platino e calcinare a 450°C per 4 ore. Raffreddare la capsula. Umettare il residuo con alcune gocce d'acqua ed addizionare 10 ml di HF (3.1) e 10 ml di H_2SO_4 (3.2).

5.2.2. Porre la capsula su bagnomaria bollente, sotto cappa, fino ad ottenere un residuo di consistenza sciropposa. Dopo raffreddamento riprendere con una quantità di HCl (3.3) sufficiente a solubilizzare il residuo, se necessario scaldando leggermente.

5.2.3. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare. Filtrare su carta in recipiente di plastica asciutta.

5.3. Curva di taratura

5.3.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Litio	670,8 nm
Sodio	589,6 nm
Potassio	766,5 nm
Magnesio	285,2 nm
Calcio	422,7 nm
Stronzio	460,7 nm

5.3.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard 3.12-3.17.

5.3.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.3.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.18 per il sodio e la soluzione 3.19 per litio, potassio, magnesio, calcio e stronzio.

5.3.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui ai punti 3.12 e 3.17 e costruire le curve di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato le eventuali diluizioni, se necessario. Intervallare ciascuna misura con aspirazione di acqua.

5.4.2. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in metalli alcalini ed alcalino-terrosi si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del catione nel terreno, espressa in g/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume finale, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Se necessario, correggere i risultati sulla base dell'umidità residua (cfr. metodo 3).

7. Note

É possibile utilizzare, adottando opportuni standard, il metodo di spettrofotometria di emissione mediante plasma (ICP).

METODO 12

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DI ALLUMINIO E SILICIO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dei contenuti totali in alluminio e silicio.

Il metodo è applicabile a tutti i terreni.

2. Principio

Il metodo prevede la disgregazione mediante fusione alcalina dei cristalliti del terreno e la solubilizzazione acida della perla di fusione. I due elementi sono dosati per spettrofotometria in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Miscela di fusione composta da Na_2CO_3 e K_2CO_3 in parti uguali.

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) con 500 ml di acqua.

3.4. Alluminio, soluzione standard a 1 g/l di Al: soluzione commerciale a titolo garantito.

3.5. Silicio, soluzione standard a 1 g/l di Si: soluzione commerciale a titolo garantito.

3.6. Potassio e sodio, soluzione 50 mg/l: pesare 50 g di miscela di fusione (3.1) in un matraccio da 500 ml. Addizionare circa 200 ml di acqua e, lentamente, HCl (3.2) fino a cessata effervescenza più un leggero eccesso. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.7. Alluminio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.4 prelevare con buretta di precisione 5, 10 e 15 ml, ponendoli in tre matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione 3.6 e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le tre soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di alluminio di 10, 20 e 30 mg/l.

3.8. Silicio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.5 prelevare con buretta di precisione 10, 20, 30 e 40 ml, ponendoli in quattro matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione 3.6 e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di silicio di 20, 40, 60 e 80 mg/l.

3.9. Prova in bianco: dalla soluzione 3.6 prelevare con buretta di precisione 50 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Crogioli di platino di capacità di 50 ml.

4.2. Forno a muffola.

4.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

5.1.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,2 mm.

5.1.2. Essiccare il terreno a 105°C fino a massa costante, come descritto nel metodo 3.

5.2. Preparazione della soluzione

5.2.1. Pesare 1,000 g di terreno secco in un crogiolo di platino, aggiungere circa 5 g della miscela di fusione (3.1) e, con l'aiuto di una spatola, omogeneizzare le due polveri.

5.2.2. Scaldare lentamente la miscela su bunsen, a fiamma moderata per evitare un eccessivo schiumeggiamento. L'operazione è terminata quando cessa lo sviluppo di gas.

5.2.3. Trasferire il crogiolo in muffola a mantenerlo per 15 minuti a 900°C. Togliere il crogiolo dalla muffola e trasferirlo immediatamente in un becher contenente circa 100 ml di acqua, allo scopo di facilitare la frantumazione delle perle di fusione.

5.2.4. Addizionare HCl (3.2) fino a cessata effervescenza e a completa solubilizzazione della massa fusa. Estrarre cautamente dal bicchiere il crogiolo, lavandone le pareti con un getto di acqua.

5.2.5. Trasferire quantitativamente il contenuto del bicchiere in un matraccio da 500 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare. La soluzione deve essere limpida: una eventuale opalescenza potrebbe indicare la non completa solubilizzazione della silice e quindi la necessità di ripetere il procedimento.

5.3. Curva di taratura

5.3.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, azoto protossido come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Alluminio	309,3 nm
Silicio	251,6 nm

5.3.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard 3.7 e 3.8.

5.3.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.3.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.9.

5.3.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard 3.7 e 3.8 e costruire le curve di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Analogamente alle soluzioni standard le soluzioni da sottoporre ad analisi devono contenere 2,5 g/l di K+Na. In caso di diluizione è necessario ripristinare la concentrazione alcalina della soluzione in esame.

5.4.2. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni. Intervallare ciascuna misura con aspirazione di acqua.

5.4.3. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in alluminio e silicio si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in g/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume finale sepresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7. Note

É possibile utilizzare, adottando opportuni standard, il metodo di spettrofotometria di emissione mediante plasma (ICP).

METODO 13

DETERMINAZIONE DEI METALLI PESANTI SOLUBILI IN ACQUA REGIA

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione di cadmio, cobalto, cromo, rame, manganese, nichel, piombo e zinco solubili in acqua regia.

Il metodo è applicabile a tutti terreni.

2. Principio

2.1. Il metodo prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti con soluzione nitrico-cloridrica a caldo. Tale solubilizzazione è da ritenersi necessaria e sufficiente per indicare la disponibilità a lungo termine di questi elementi e la variazione di tale disponibilità nel tempo. La determinazione dei metalli estratti viene effettuata per via spettrofotometrica in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, al 37% (ρ=1,186).

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HCl (1.1) con 500 ml di acqua.

3.3. Acido cloridrico, HCl, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HCl (3.1) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.4. Acido nitrico, HNO_3, al 65% (ρ=1,40).

3.5. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HNO_3 (3.3) con 500 ml di acqua.

3.6. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HNO_3 (3.3.) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.7. Cadmio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Cd: pesare 1,0000 g di cadmio metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HCl (3.2) nella minor quantità possibile per solubilizzare il cadmio e coprire con un vetro da orologio. Far reagire a temperatura ambiente per 30 minuti e porre quindi il becher a bagnomaria per un'ora. Successivamente scaldare su piastra fino a dissoluzione completa del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.3). Tappare ed omogeneizzare.

3.8. Cobalto, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Co: pesare 1,0000 g di cobalto metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HCl (3.2) nella minor quantità possibile per solubilizzare il cobalto e coprire con un vetro da orologio. Far reagire a temperatura ambiente per 30 minuti e porre quindi il becher a bagnomaria per un'ora. Successivamente scaldare su piastra fino a dissoluzione completa del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.3). Tappare ed omogeneizzare.

3.9. Cromo, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Cr: pesare 3,735 g di potassio cromato, K_2CrO_4, essiccato a 130°C per due ore, in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.10. Rame, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Cu: pesare 1,0000 g di filo di rame metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il rame e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.11. Manganese, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Mn: pesare 1,0000 g di manganese metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il manganese e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.12. Nichel, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Ni: pesare 1,0000 g di nichel metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il nichel e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.13. Piombo, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Pb: pesare 1,0000 g di piombo metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il piombo e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

Soluzione	Aliquota da prelevare (ml)	Concentrazione raggiunta
3. 7	12,5	25 mg/l Cd
3. 8	25,0	50 mg/l Co
3. 9	25,0	50 mg/l Cr
3.10	25,0	50 mg/l Cu
3.11	25,0	50 mg/l Mn
3.12	25,0	50 mg/l Ni
3.13	50,0	100 mg/l Pb
3.14	12,5	25 mg/l Zn

Tabella 13.1. Soluzione standard intermedia per atomizzazione mediante fiamma.

3.14. Zinco, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Zn: pesare 1,0000 g di zinco metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HCl (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare lo zinco e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.8). Tappare ed omogeneizzare.

3.15. Soluzione standard intermedia di lavoro per atomizzazione mediante fiamma: dalle soluzioni 3.7-3.14 prelevare con buretta di precisione le aliquote indicate in *tabella 13.1*, ponendole in un solo matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. La soluzione così ottenuta ha le concentrazioni indicate in *tabella 13.1.*

3.16. Soluzioni standard di lavoro per atomizzazione mediante fiamma: dalla soluzione 3.15 prelevare con buretta di precisione le tre aliquote indicate in *tabella 13.2*, ponendole in altrettanti matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 1 ml di HNO_3 (3.4) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni ottenute hanno le concentrazioni indicate in *tabella 13.2.* Le soluzioni vanno preparate al momento dell'uso.

3.17. Soluzioni standard intermedie di lavoro per atomizzazione elettrotermica: dalle soluzioni 3.7-3.14 prelevare con buretta di precisione le aliquote indicate nella seconda colonna di *tabella 13.3*, ponendole ognuna in un matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Successivamente dalle soluzioni intermedie così ottenute prelevare con buretta di precisione le aliquote indicate nella terza colonna di *tabella 13.3*, ponendole ognuna in un matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni indicate nell'ultima colonna di *tabella 13.3*. Le soluzioni vanno preparate al momento dell'uso.

Metallo	Aliquota da prelevare		
	10 ml	20 ml	40 ml
	Concentrazione raggiunta, mg/l		
Cd	0,5	1,0	2,0
Co	1,0	2,0	4,0
Cr	1,0	2,0	4,0
Cu	1,0	2,0	4,0
Mn	1,0	2,0	4,0
Ni	1,0	2,0	4,0
Pb	2,0	4,0	8,0
Zn	0,5	1,0	2,0

Tabella 13.2. Soluzioni standard di lavoro per atomizzazione mediante fiamma.

Soluzione	Aliquota da prelevare (ml)		Concentrazione raggiunta
	1ª diluiz.	2ª diluiz.	
3. 7	10	5	0,2 mg/l Cd
3. 8	25	20	4,0 mg/l Co
3. 9	25	10	1,0 mg/l Cr
3.10	25	20	2,0 mg/l Cu
3.11	25	10	1,0 mg/l Mn
3.12	25	20	2,0 mg/l Ni
3.13	25	20	4,0 mg/l Pb
3.14	10	10	0,4 mg/l Zn

Tabella 13.3. Soluzioni standard intermedie per atomizzazione elettrotermica.

3.18. Soluzione standard intermedia per atomizzazione elettrotermica: da ognuna delle soluzioni 3.17 prelevare con buretta di precisione 50 ml e trasferirli in un unico matraccio da 500 ml. Addizionare 1 ml di HNO_3 (2.4), portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. La soluzione così preparata conterrà:

Cadmio	0,02 mg/l
Cobalto	0,40 mg/l
Cromo	0,10 mg/l
Rame	0,20 mg/l
Manganese	0,10 mg/l
Nichel	0,20 mg/l
Piombo	0,40 mg/l
Zinco	0,04 mg/l

La soluzione va preparata al momento dell'uso.

Metallo	Aliquota da prelevare		
	10 ml	20 ml	30 ml
	Concentrazione raggiunta, mg/l		
Cd	0,002	0,004	0,006
Co	0,040	0,080	0,120
Cr	0,010	0,020	0,030
Cu	0,020	0,040	0,060
Mn	0,010	0,020	0,030
Ni	0,020	0,040	0,060
Pb	0,040	0,080	0,120
Zn	0,004	0,008	0,012

Tabella 13.4. Soluzioni standard di lavoro per atomizzazione elettrotermica.

3.19. Soluzioni standard di lavoro per atomizzazione elettrotermica: la concentrazione di metalli in tali soluzioni è determinata dalla tipologia della strumentazione utilizzata per l'analisi. Le condizioni di seguito specificate si riferiscono al sistema di atomizzazione elettrotermica Perkin-Elmer (HGA 400). Dalla soluzione 3.18 prelevare con buretta di precisione le tre aliquote indicate in *tabella 13.4*, ponendole in altrettanti matracci tarati da 100 ml. Addizionare a ciascun matraccio 0,2 ml di HNO_3 (3.4) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni indicate in *tabella 13.4*. Le soluzioni vanno preparate al momento dell'uso.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Piastra riscaldante.

4.2. Refrigerante di Liebig.

4.3. Stufa.

4.4. Spettrofotometro ad assorbimento atomico corredato di sistema di atomizzazione in fiamma ed elettrotermica.

4.5. Registratore a risposta veloce.

4.6. Autocampionatore per sistema di atomizzazione elettrotermica (opzionale).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,2 mm.

5.2. Preparazione della soluzione

5.2.1. Pesare 3,000 g di terreno in beuta di Erlenmejer da 250 ml con collo smerigliato, umettare il campione con pochi ml di acqua, addizionare 21 ml di HCl (3.1) e 7 ml di HNO_3 (3.4). Applicare il refrigerante (4.2) e scaldare per due ore a riflusso.

5.2.2. Lavare quindi la canna del refrigerante con 10 ml di HNO_3 (3.6), travasare quantitativamente la sospensione in un matraccio da 100 ml, raffreddare e portare a volume con acqua. Lasciar decantare e sottoporre ad analisi la fase limpida.

5.2.3. Preparare contemporaneamente un bianco con i soli reagenti.

5.3. Curva di taratura

5.3.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Cadmio	228,8 nm
Cobalto	240,7 nm
Cromo	357,9 nm
Rame	324,8 nm
Manganese	279,5 nm
Nichel	232,0 nm
Piombo	217,0 nm
Zinco	213,9 nm

Utilizzare, quando possibile, le correzioni per gli assorbimenti non specifici.

5.3.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 3.16 o 3.19.

5.3.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.3.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione preparata in 5.2.3.

5.3.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui al punto 3.16 o 3.19 e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni e utilizzando come bianco la soluzione preparata in 5.2.3.

5.4.2. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

5.4.3. Per l'analisi con atomizzazione elettrotermica è necessario, allo scopo di ridurre le possibili interferenze dovute alla matrice, applicare il metodo delle aggiunte note.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in metalli pesanti si esprime in mg/kg, con il seguente numero di cifre decimali:

- due, se la concentrazione è inferiore a 2 mg/kg;
- una, se la concentrazione è compresa tra 2 e 20 mg/kg;
- nessuna, se la concentrazione è superiore a 20 mg/kg.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \cdot \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume finale, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Se necessario, correggere i risultati sulla base dell'umidità residua (cfr. metodo 3).

METODO 14

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO (METODO SPRINGER E KLEE)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo volumetrico per la determinazione del carbonio organico di origine biologica.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo: il quantitativo di campione da sottoporre all'analisi va però scelto in funzione del contenuto in sostanza organica (cfr. 5.2).

2. Principio

2.1. La sostanza organica viene ossidata per trattamento a condizioni definite di acidità e temperatura con quantità note di potassio bicromato.

2.2. La quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata mediante titolazione con una soluzione di solfato ferroso. La titolazione può essere eseguita con un titolatore automatico o manualmente.

2.3. Considerando un contenuto medio in carbonio della sostanza organica pari a 580 g/kg, si introduce un fattore empirico (1,724) per trasformare il carbonio organico in sostanza organica.

3. Interferenze

3.1. Sull'accuratezza dei risultati possono interferire gli ossidi superiori di manganese, i composti ferrosi e i cloruri. I primi però sono di norma trascurabili e i secondi si ossidano durante l'essiccamento all'aria.

3.2. L'interferenza dei cloruri si elimina, se essi sono inferiori a 2 g/kg, con l'aggiunta di qualche cristallo d'argento solfato (o di mercurio solfato) prima dei reagenti. Nel caso di contenuti superiori a 2 g/kg i risultati devono essere corretti sulla base della presenza di cloruri, determinati per altra via (cfr. metodo 40).

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acido solforico concentrato, H_2SO_4 ($\rho = 1,84$).

4.2. Potassio bicromato $K_2Cr_2O_7$, soluzione 1/3 mol/l: in un matraccio tarato da 1000 ml trasferire 98,08 g di $K_2Cr_2O_7$ polverizzato ed essiccato per un'ora a 130÷140°C; sciogliere, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

4.3. Acido fosforico, H_3PO_4, all'85% ($\rho = 1,7$).

4.4. Ferro solfato (II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, soluzione 0,2 mol/l: in un matraccio tarato da 1000 ml trasferire 55,6 g di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e addizionare 100 ml di acqua. Aggiungere 20 ml di H_2SO_4 (4.1), raffreddare, portare a volume con acqua ed omogeneizzare. La soluzione dev'essere preparata giornalmente.

4.5. Acido 4-difenilamminsolfonato sodico, $C_{12}H_{10}NaNO_3S$, indicatore: porre 0,2 g di acido 4-difenilamminsolfonato sodico in un matraccio tarato da 100 ml, sciogliere in H_2SO_4 (4.1) e portare a volume sempre in H_2SO_4 (4.1).

4.6. Argento solfato, Ag_2SO_4, cristalli.

5. Apparecchiatura

Al fine di avere maggiore uniformità nel procedimento analitico si consiglia di usare vetreria tipo Duran.

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

5.1. Matraccio per attacco, come da *figura 14.1*, di volume non superiore a 200 ml, completo di termometro con scala fino a 200°C e graduazioni di 1°C.

5.2. Piastre di protezione per bunsen in vetroceramica di tipo Ceran.

5.3. Titolatore automatico (opzionale), corredato da elettrodo combinato di platino per misure di potenziale di ossido-riduzione e microburetta automatica da 5 ml con aggiunte unitarie di 2 μl.
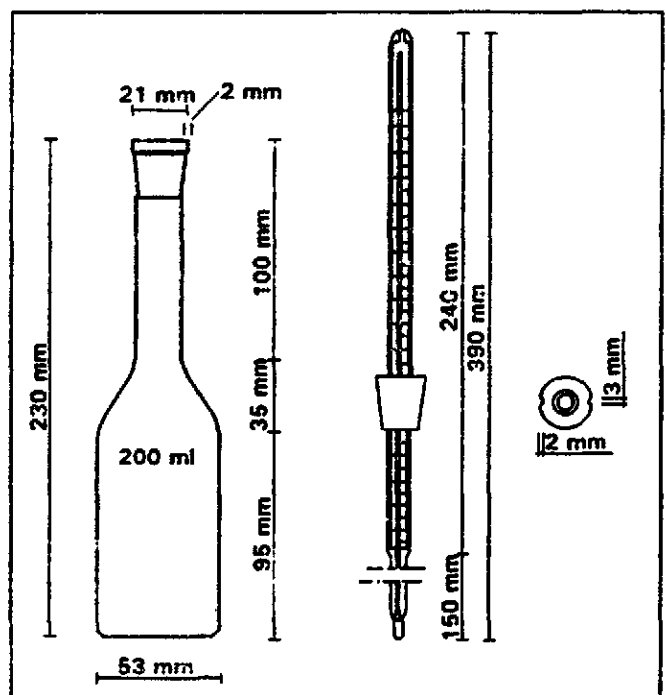
Figura 14.1. Matraccio per attacco e relativo termometro.

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

6.2. Presa del campione

Nel matraccio per attacco (5.1) trasferire le seguenti quantità di campione:

6.2.1. terreni con meno di 25 g/kg di sostanza organica: 5,0 g;

6.2.2. terreni con sostanza organica compresa tra 25 e 50 g/kg: 2,5 g;

6.2.3. terreni con sostanza organica compresa tra 50 e 125 g/kg: 1 g;

6.2.4. suoli torbosi: aliquote inferiori, tali da garantire che nel campione siano contenuti non più di 80 mg di carbonio.

6.3. Preparazione della soluzione per la titolazione

6.3.1. Addizionare al terreno, per mezzo di una buretta, 20 ml esatti di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ (4.2) e successivamente goccia a goccia, o comunque molto lentamente, 26 ml esatti di H_2SO_4 (4.1), raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio in modo che la temperatura della soluzione venga mantenuta tra 40 e 50°C. Aggiungere qualche cristallo di argento solfato (4.6) e inserire il termometro in modo che il bulbo non tocchi il fondo del matraccio.

6.3.2. Riscaldare con fiamma il più rapidamente possibile per raggiungere la temperatura di 160±2°C e mantenerla costante per 10 minuti esatti, agitando di tanto in tanto Raffreddare rapidamente a temperatura ambiente, trasferire quantitativamente in un pallone tarato da 200 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.4. Titolazione della soluzione

6.4.1. Prelevare con pipetta dal matraccio 20 ml di soluzione limpida e trasferirli in una beuta da 250 ml. Aggiungere 8 ml di acido fosforico concentrato (4.3) e 4 gocce di indicatore (4.5). diluire poi con acqua fino a circa 100 ml.

6.4.2. Titolare l'eccesso di bicromato con la soluzione di ferro solfato (4.4) fino al viraggio dal violetto al verde, utilizzando una sorgente luminosa al di sotto della beuta.

6.4.3. Qualora si disponga del titolatore automatico (4.3) si esegua la titolazione potenziometrica omettendo le aggiunte di acido fosforico ed indicatore.

6.5. Determinazione in bianco

Effettuare parallelamente due prove in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione:

6.5.1. Prova in bianco a caldo: procedere come descritto al punto 6.3, omettendo il campione.

6.5.2. Prova in bianco a freddo: procedere come descritto al punto 6.3.1., senza riscaldare la soluzione, che va direttamente trasferita quantitativamente in matraccio da 200 ml, raffreddando e portando a volume.

7. Espressione dei risultati

7.1. Il contenuto in carbonio organico si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

7.2. In assenza di cloruri

Il contenuto in carbonio organico si ricava dalla relazione:

$$C = (B - B_1)\ N_1 \cdot \frac{30}{P}$$

data da:

$$C = (B - B_1) \cdot N_1\ \frac{200}{20} \cdot 0,003\ \frac{1000}{P}$$

dove:

C è il contenuto in carbonio organico, espresso in g/kg;

B è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro solfato consumata per la prova in bianco a caldo;

B_1 è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro solfato consumata per titolare il campione;

N_1 è la normalità reale del $FeSO_4$, calcolata facendo il rapporto fra i 2 ml di $K_2Cr_2O_7$ 2N (1/10 del bicromato aggiunto inizialmente) presenti nella prova in bianco a freddo (6.5.2) ed i ml di $FeSO_4$ utilizzati per titolarli, cioè:

$$\frac{2}{\text{ml } FeSO_4 \text{ per titolare prova in bianco a freddo}}$$

La sua determinazione è richiesta per eliminare sia l'errore dovuto alla minima decomposizione del $K_2Cr_2O_7$ durante il riscaldamento a 160°C, sia per normalizzare la soluzione di $FeSO_4$. Fare attenzione alla differenza tra le quantità di $FeSO_4$ utilizzate per la titolazione della prova in bianco a freddo e quelle utilizzate per la titolazione della prova in bianco a caldo. Se tale differenza supera 0,4 ml, è opportuno ripetere sia le prove in bianco, sia verificare l'esatta normalità della soluzione di $FeSO_4$.

0,003 è il peso equivalente del carbonio;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7.3. In presenza di cloruri

7.3.1. Se i cloruri sono inferiori a 2 g/kg applicare le formule del punto 7.2.

7.3.2. Se i cloruri sono superiori a 2 g/kg il contenuto di carbonio effettivo C_e è dato da:

$$C_e = C - 0,085 \cdot Cl$$

dove:

C è il contenuto, in g/kg, di carbonio calcolato al punto 7.1;

Cl è il contenuto, in g/kg, di ioni cloruro nel campione (cfr. metodo 40);

0,085 è il rapporto tra le masse di un atomo di carbonio e quattro atomi di cloro.

7.4. Per trasformare il carbonio organico in sostanza organica utilizzare la seguente espressione:

$$\text{Sostanza organica} = 1{,}724 \cdot \text{C organico}$$

8. Note

Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

METODO 15

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO (METODO WALKLEY E BLACK)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del carbonio organico.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo; il quantitativo di campione da sottoporre all'analisi va però scelto in funzione del contenuto in sostanza organica (cfr. 6.2).

2. Principio

2.1. La sostanza organica viene ossidata con potassio bicromato in presenza di acido solforico, alla temperatura che si raggiunge in conseguenza della brusca diluizione dell'acido solforico. La reazione viene interrotta diluendo con acqua dopo un tempo stabilito.

2.2. La quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata mediante titolazione con una soluzione di solfato ferroso. La titolazione può essere eseguita con un titolatore automatico o manualmente.

2.3. Nel calcolo si introduce un fattore empirico (0,77), che tiene conto della frazione realmente ossidata nelle condizioni adottate. Considerando un contenuto medio in carbonio della sostanza organica pari a 580 g/kg, si introduce un secondo fattore (1,724) per trasformare il carbonio organico in sostanza organica.

3. Interferenze

3.1. Sull'accuratezza dei risultati possono interferire gli ossidi superiori di manganese, i composti ferrosi e i cloruri. I primi però sono di norma trascurabili e i secondi si ossidano durante l'essiccamento all'aria.

3.2. L'interferenza dei cloruri si elimina, se essi sono inferiori a 2g/kg, con l'aggiunta di qualche cristallo d'argento solfato (o di mercurio solfato) prima dei reagenti. Nel caso di contenuti superiori a 2 g/kg i risultati devono essere corretti sulla base della presenza di cloruri, determinati per altra via (cfr. metodo 40).

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acido solforico concentrato, H_2SO_4 ($\rho = 1,84$).

4.2. Acido fosforico concentrato, H_3PO_4 ($\rho = 1,7$).

4.3. Potassio bicromato $K_2Cr_2O_7$, soluzione 1/6 mol/l: in un matraccio tarato da 1000 ml contenente 600 ml di acqua sciogliere 49,032 g di $K_2Cr_2O_7$ essiccato in stufa a 130÷140°C, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

4.4. Ferro ammonio solfato, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, soluzione 0,5 mol/l: in un matraccio tarato da 1000 ml contenente 600 ml di acqua sciogliere 196,06 g di $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Aggiungere 15 ml di H_2SO_4 (4.1), portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Il titolo della soluzione non è stabile e deve essere controllato per ogni serie di analisi.

4.5. Acido 4-difenilamminsolfonato sodico, $C_{12}H_{10}NaNO_3S$, indicatore: porre 0,2 g di acido 4-difenilamminsolfonato sodico in un matraccio tarato da 100 ml, sciogliere in H_2SO_4 (4.1) e portare a volume sempre in H_2SO_4 (4.1).

4.6. Argento solfato, Ag_2SO_4, cristalli.

5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

5.1. Agitatore magnetico.

5.2. Titolatore automatico (opzionale), corredato da elettrodo combinato di platino per misure di potenziale di ossido-riduzione e microburetta automatica da 5 ml con aggiunte unitarie di 2 μl.

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

6.2. Presa del campione

In una beuta trasferire le seguenti quantità di campione:

6.2.1. terreni con meno di 10 g/kg di sostanza organica: 2,0 g;

6.2.2. terreni con sostanza organica compresa tra 10 e 30 g/kg: 1,0 g;

6.2.3. terreni con più di 30 g/kg di sostanza organica: 0,5 g;

6.2.4. terreni torbosi: aliquote inferiori, tali da garantire che alla fine della reazione almeno 3 ml di $K_2Cr_2O_7$ risultino in eccesso.

6.3. Preparazione della soluzione per la titolazione

Aggiungere 10 ml esatti di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ (4.3), agitare cautamente e aggiungere quindi 20 ml di acido solforico concentrato (4.1). Aggiungere qualche cristallo di argento solfato (4.6) e agitare nuovamente evitando che particelle di suolo aderiscano alle pareti, coprire con vetro da orologio e lasciare in riposo per 30 minuti esatti, alla fine

dei quali interrompere la reazione aggiungendo 200 ml circa di acqua.

6.4. Titolazione della soluzione

6.4.1. Aggiungere 5 ml di acido fosforico concentrato (4.2) e 0,5 ml di indicatore (4.5), porre la beuta su agitatore magnetico e titolare con la soluzione di ferro ammonio solfato (4.4) fino al viraggio dal blu al verde.

6.4.2. Qualora si disponga del titolatore automatico (4.3) si esegua la titolazione potenziometrica omettendo le aggiunte di acido fosforico ed indicatore.

6.5. Determinazione in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

7. Espressione dei risultati

7.1. Il contenuto in carbonio organico si esprime in g/kg, senza cifre decimali.

7.2. In assenza di cloruri

Il contenuto in carbonio organico si ricava dalla relazione:

$$C = 38,961 \cdot \frac{(B - B_1)}{B \cdot P}$$

data da:

$$C = 1000 \cdot \frac{(B - B_1) \cdot 10 \cdot 0,003}{B \cdot P \cdot 0,77}$$

dove:

C è il contenuto in carbonio organico, espresso in g/kg;

B è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro ammonio solfato consumata per la prova in bianco;

B_1 è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro ammonio solfato consumata per titolare il campione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi;

0,003 è il peso equivalente del carbonio;

0,77 è un fattore empirico che tiene conto della frazione realmente ossidata nelle condizioni adottate.

7.3. In presenza di cloruri

7.3.1. Se i cloruri sono inferiori a 2 g/kg applicare le formule del punto 7.2.

7.3.2. Se i cloruri sono superiori a 2 g/kg il contenuto di carbonio effettivo C_e è dato da:

$$C_e = C - 0,085 \cdot Cl$$

dove:

C è il contenuto, in g/kg, di carbonio calcolato al punto 7.2;

Cl è il contenuto, in g/kg, di ioni cloruro nel campione (cfr. metodo 40);

0,11 è il rapporto tra le masse di un atomo di carbonio e quattro atomi di cloro (0,0846), già corretto con il fattore 0,77 (7.1).

7.4. Per trasformare il carbonio organico in sostanza organica utilizzare la seguente espressione:

$$\text{Sostanza organica} = 1,724 \cdot C \text{ organico}$$

8. Note

8.1. Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

8.2. Come indicatore si può utilizzare anche la ferroina (14,85 g di 1-10 fenantrolina cloruro monoidrato e 6,95 g di ferro solfato eptaidrato, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, in 1000 ml di acqua). In questo caso non va aggiunto l'acido fosforico.

METODO 16

ESTRAZIONE, FRAZIONAMENTO E DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO ESTRATTO ED UMIFICATO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per:

1.1. Estrazione del carbonio organico in soda e sodio pirofosfato;

1.2. Frazionamento del carbonio organico umificato presente negli estratti (1.1) mediante l'uso di apposito supporto cromatografico;

1.3. Determinazione per ossidazione con bicromato di potassio del carbonio organico degli estratti e dei liquidi frazionati;

1.4. Definizione ed espressione dei parametri di umificazione.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Le sostanze non umificate presenti negli estratti organici del terreno si ritrovano soprattutto nella frazione solubile in acidi, ma sono separabili da quelle umificate perché non assorbite dal polivinilpirrolidone. Le sostanze umiche possono essere successivamente lisciviate con soluzione alcalina e mescolate alla frazione umica.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

Nel caso venga adottata la titolazione in automatico, i reagenti di cui ai punti 3.10 e 3.11 non sono necessari.

3.1. Soluzione estraente di soda e sodio pirofosfato 0,1 mol/l: pesare 44,6 g di $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ in un matraccio da 1000 ml, aggiungere 4 g di NaOH, sciogliere in circa 900 ml di acqua e portare a volume.

3.2. Azoto gassoso.

3.3. Acido solforico, H_2SO_4, al 50% (v/v) a partire da H_2SO_4 al 96% (m/m) ($\rho = 1,84$).

3.4. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 0,005 mol/l: portare 10 ml di acido solforico 1 N prelevati con buretta a 1000 ml con acqua.

3.5. Polivinilpirrolidone resina insolubile (del tipo PVP Cod. 85648/7 Aldrich, Germania).

3.6. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 0,5 mol/l: pesare 20 g di sodio idrossido gocce in un matraccio da 1000 ml. Sciogliere con circa 200 ml di acqua, raffreddare e completare a volume.

3.7. Acido solforico, H_2SO_4, 96% (m/m) ($\rho = 1,84$).

3.8. Potassio bicromato, $K_2Cr_2O_7$, soluzione 1/6 mol/l: porre 49,04 g di $K_2Cr_2O_7$, polverizzato ed essiccato per un'ora a 130÷140°C, in un matraccio tarato da 1000 ml ed aggiungere circa 800 ml di acqua. Agitare sino a diluzione completa, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

3.9. Acido fosforico, H_3PO_4, all'85% ($\rho = 1,7$).

3.10. Ferro solfato (II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, soluzione 0,2 mol/l: sciogliere 55,6 g di solfato ferroso in circa 500 ml di acqua, agitare fino a completa dissoluzione ed aggiungere 10 ml di H_2SO_4 (3.7). Raffreddare, portare a volume con acqua ed omogeneizzare. La soluzione deve essere preparata giornalmente.

3.11. Acido 4-difenilammina solfonato sodico, $C_{12}H_{10}NaNO_3S$, indicatore: porre 0,2 g di acido 4-difenilamminsolfonato sodico in un matraccio tarato da 100 ml, sciogliere in H_2SO_4 (3.7) e portare a volume sempre in H_2SO_4 (3.7).

4. Apparecchiatura

Al fine di avere maggiore uniformità nel procedimento analitico si consiglia di usare vetreria tipo Duran.

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Stufa.

4.2. Agitatore a scosse in bagno d'acqua termoregolabile a 65°C (agitatore del tipo Dubnoff).

4.3. Centrifuga.

4.4. Tubi da centrifuga da 40 ml e da 150 ml.

4.5. Unità filtrante composta da beuta per vuoto, attacco per filtrazione e pompa a vuoto (è sufficiente anche una normale pompa ad acqua).

4.6. Filtri da 0,45 μm del tipo HA della Millipore (comunque non in cellulosa).

4.7. Siringhe ipodermiche da 10 ml.

4.8. Lana di vetro in fibre.

4.9. Matraccio del tipo illustrato nel metodo 14 (*figura 14.1*).

4.10. Termometro con scala fino a 200°C con graduazioni di 1°C e porta-termometro come illustrato nel metodo 14.

4.11. Bunsen con piastre di protezione in vetroceramica tipo Ceran della Duran.

4.12. Titolatore automatico dotato di elettrodo combinato di Pt-Ag/AgCl (opzionale).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Estrazione del carbonio organico

5.2.1. Pesare 10 g di terreno in provetta a chiusura ermetica da 250 ml, addizionare 100 ml di soluzione estraente (3.1), insufflare per 1 minuto con azoto (3.2), tappare ermeticamente, porre in agitatore a scosse (regolato a 65°C e 80 scosse al minuto) per 24 ore.

5.2.2. Raffreddare il matraccio in bagno freddo e travasare quantitativamente in tubo da centrifuga da 150 ml. Centrifugare a 2500÷2700 giri/minuto per 20 minuti. Filtrare il surnatante su filtri 4.6. Travasare il filtrato in recipiente pulito ed asciutto, insufflare nuovamente azoto (3.2) per un minuto e tappare ermeticamente.

5.2.3. I campioni, se non vengono analizzati in giornata, possono essere conservati in frigorifero a 4°C, ma solo per alcuni giorni.

5.3. Frazionamento del carbonio organico umificato

5.3.1. Preparazione del polivinilpirrolidone (PVP)

Introdurre circa 50 g di polvere di polivinilpirrolidone insolubile (3.5) in un contenitore trasparente almeno da 1÷1,5 litri, aggiungere acqua di rubinetto ed agitare molto accuratamente la miscela. Lasciare decantare le parti più grossolane per circa 10÷15 minuti e scartare le frazioni più fini. Ripetere l'operazione con acqua di rubinetto per due volte. Lavare per due volte con acqua distillata la frazione fine ancora in sospensione, quindi aggiungere la soluzione di H_2SO_4 (3.4) in quantità tale da acidificare la resina. Il PVP così preparato deve essere conservato in contenitore chiuso, anche a temperatura ambiente, ma sempre ricoperto di soluzione.

5.3.2. Preparazione delle colonnine

Le colonnine possono essere preparate utilizzando delle siringhe ipodermiche in plastica da 10 ml (4.7), eliminando l'ago ed inserendo al suo posto 10 cm circa di tubicino di gomma. Alla base della siringa viene posto uno strato di circa 0,5 cm di fibre di lana di vetro (4.8) opportunamente pressato per evitare la fuoriuscita del PVP. Le colonnine devono essere fissate ad un supporto rigido in posizione verticale e non devono essere mosse dopo essere state caricate con la resina. Il caricamento di PVP viene effettuato versando la sospensione acida dall'estremità superiore della colonnina stessa, lasciando sedimentare. L'operazione viene interrotta quando il volume riempito è attorno ai 4÷6 ml, facendo attenzione poi a non fare seccare la colonnina dopo aver concluso la preparazione.

5.3.3. Frazionamento su resina di polivinilpirrolidone

5.3.3.1. Pipettare 25 ml di estratto totale (5.2), porlo in provetta da centrifuga da 40 ml circa, aggiungere 0,3÷0,5 ml di H_2SO_4 al 50% (3.3) fino a pH<2, tappare, agitare accuratamente e lasciare riposare per qualche minuto. Quindi mettere la provetta in centrifuga a 2.500÷2.700 giri/minuto per 20 minuti, togliere il surnatante e versarlo sulla colonnina preventivamente preparata. Scartare l'eluato e continuare il lavaggio della colonnina con circa 25 ml di H_2SO_4 (3.4). Terminata l'operazione aggiungere lentamente sulla sommità della colonnina la soluzione di NaOH (3.6) che consentirà al materiale adsorbito sul PVP di scendere. Il fenomeno è solitamente ben visibile in quanto le sostanze polifenoliche adsorbite sul PVP sono di colore bruno chiaro-arancio e sono sufficienti 3÷4 ml per fare arrivare la soluzione colorata all'estremità della colonnina.

5.3.3.2. Inserire sotto la colonnina la provetta nella quale è precipitata la frazione umica e proseguire il lavaggio utilizzando 20÷25 ml (o, se necessario, volumi superiori) di NaOH (3.6). Travasare quantitativamente la soluzione contenente gli acidi umici ora disciolti e gli acidi fulvici, provenienti dal lavaggio della colonnina, in un matraccio da 50 ml (talvolta per terreni particolarmente ricchi di acidi umici come istosuoli e mollisuoli, è necessario utilizzare matracci di volume superiore) e portare a volume con NaOH (3.6). Agitare e conservare estratto totale e acidi umici+fulvici in frigorifero per la successiva determinazione del carbonio organico.

5.4. Preparazione della soluzione per la titolazione

5.4.1. Dalle soluzioni, ottenute secondo quanto descritto nelle sezioni 5.2 e 5.3, prelevare un'aliquota contenente una quantità di carbonio compresa tra 5 e 25 mg e comunque non superiore a 10 ml di volume e trasferirla in un matraccio da attacco (4.9). Per prelievi inferiori a 10 ml aggiungere, a seconda dei casi, soluzione estraente (3.1) o acqua fino a raggiungere il volume di 10 ml.

5.4.2. Addizionare all'estratto, per mezzo di una buretta, 5 ml esatti di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ (3.2) e successivamente goccia a goccia, o comunque molto lentamente, 20 ml esatti di H_2SO_4 (3.7), raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio in modo che la temperatura della soluzione venga mantenuta tra 40 e 50°C. Inserire il termometro (4.10) in modo che il bulbo non tocchi il fondo del matraccio.

5.4.3. Posizionare il matraccio su bunsen su piastra di tipo Ceran (4.11) precedentemente riscaldata e portare la temperatura della soluzione il più rapidamente possibile alla temperatura di 160±2°C. Mantenere queste condizioni per 10 minuti esatti, agitando di tanto in tanto. Al termine raffreddare a temperatura ambiente, trasferire quantitativamente in beuta da 250 ml, lavando più volte il matraccio d'attacco, fino circa 100 ml, quindi lasciare raffreddare.

5.5. Prove in bianco

Le soluzioni per le prove in bianco sono:

5.5.1. *Carbonio organico estraibile* (5.2): soluzione di soda e sodio pirofosfato (3.1).

5.5.2. *Carbonio umico+fulvico* (5.3): soluzione di NaOH (3.6) acidificata a pH 1÷1,5 con H_2SO_4 al 50% (3.3).

5.5.3. *Prova in bianco a caldo:* prelevare 10 ml della soluzione in esame e trasferirla in un matraccio da attacco (4.9). Addizionare poi alla soluzione per mezzo di una buretta 5 ml esatti di $K_2Cr_2O_7$ (3.8), procedendo poi come indicato al punto 5.4.

5.5.4. *Prova in bianco a freddo:* prelevare 10 ml della soluzione in esame e trasferirla in un matraccio da attacco (4.9). Addizionare poi all'estratto, per mezzo di una buretta, 5 ml esatti di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ (3.8) e successivamente goccia a goccia, o comunque molto lentamente, 20 ml esatti di H_2SO_4 (3.7), raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio in modo che la temperatura della soluzione venga mantenuta tra 40 e 50°C. Non scaldare la soluzione, ma trasferirla quantitativamente e direttamente in beuta da 250 ml, lavando più volte il matraccio d'attacco fino a circa 100 ml, quindi lasciare raffreddare.

5.6. Titolazione

5.6.1. Titolazione manuale: aggiungere alla soluzione da titolare 10 ml di acido fosforico (3.9) e 4 gocce di indicatore (3.11). Titolare l'eccesso di $K_2Cr_2O_7$ con ferro solfato (3.10) fino al viraggio dal violetto al verde, usando una sorgente luminosa al di sotto della beuta. Titolare allo stesso modo sia la prova in bianco a freddo, sia quella a caldo.

5.6.2. Titolazione in automatico: si procede allo stesso modo descritto al punto precedente, mà in questo caso si omette l'aggiunta al campione dell'acido fosforico e dell'indicatore.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in carbonio organico si esprimono in g/kg, senza cifre decimali.

6.2. I parametri dell'umificazione si esprimono in percentuale, con una cifra decimale.

6.3. Il contenuto in carbonio organico, espresso in g/kg, determinato nelle soluzioni ottenute secondo la sezione 5.2 e 5.3, si ricava dalla relazione:

$$C = \frac{(B - B_1) \cdot N_1 \cdot D \cdot 3}{P}$$

data da:

$$C = \frac{(B - B_1)\ N_1 \cdot D \cdot 0{,}003\ 1000}{P}$$

dove:

B è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro solfato (3.10) consumata per titolare la prova in bianco a caldo;

B_1 è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di ferro solfato (3.10) consumata per titolare il campione;

N_1 è la normalità reale di ferro solfato, calcolata facendo il rapporto fra i 5 ml di $K_2Cr_2O_7$ 1N presenti nella prova in bianco a freddo (5.5.4) ed i ml di $FeSO_4$ utilizzati per titolarli, cioè:

$$\frac{5}{\text{ml } FeSO_4 \text{ per titolare prova in bianco a freddo}}$$

La sua determinazione è richiesta per eliminare sia l'errore dovuto alla minima decomposizione del $K_2Cr_2O_7$ durante il riscaldamento a 160°C, sia per normalizzare la soluzione di $FeSO_4$. Fare attenzione alla differenza tra le quantità di FeSO4 utilizzate per la titolazione della prova in bianco a freddo e quelle utilizzate per la titolazione della prova in bianco a caldo. Se tale differenza supera 0,4 ml, è opportuno ripetere sia le prove in bianco, sia verificare l'esatta normalità del $FeSO_4$.

D è il fattore di diluizione, calcolato in base all'aliquota prelevata per la determinazione rispetto al volume totale dell'estratto;

0,003 è il peso equivalente del carbonio;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.4 Parametri dell'umificazione

6.4.1. Dati necessari

Per il calcolo dei parametri dell'umificazione sono necessari i seguenti dati:

Carbonio organico totale presente nel materiale tal quale (TOC), determinato con il metodo Springer e Klee (metodo 14);

Carbonio organico dell'estratto totale (TEC), determinato con il presente metodo (5.2);

Carbonio organico estratto umificato (acidi umici + fulvici, HA + FA), determinato con il presente metodo (5.3);

Carbonio organico estratto e non umificato (NH), ottenuto per differenza:

$$NH = [TEC - (HA + FA)]$$

6.4.2. Calcolo dei parametri dell'umificazione

6.4.2.1. Il *grado di umificazione* (DH%), ovvero la percentuale del C organico umico presente nell'estratto rispetto al C totale dell'estratto, si ricava dalla relazione:

$$DH\% = 100\ \frac{(HA + FA)}{TEC}$$

6.4.2.2. Il *tasso di umificazione* (HR%), ovvero la percentuale del C organico umico presente nell'estratto rispetto al C totale presente nel campione, si ricava dalla relazione:

$$HR\% = 100 \frac{(HA + FA)}{TOC}$$

6.4.2.3. L'*indice di umificazione* (HI), ovvero il rapporto fra il carbonio non umico dell'estratto e quello umico, si ricava dalla relazione:

$$HI = \frac{NH}{(HA + FA)}$$

METODO 17

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE MEDIANTE DIGESTIONE CON FORNO A MICROONDE

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'azoto totale.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Al fine di liberare tutto l'azoto presente nel suolo, la matrice viene distrutta utilizzando le microonde che agiscono sulle molecole dipolari, compresa quindi l'acqua. La determinazione viene quindi effettuata come da metodo 19.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido fluoridrico, HF, (ρ=1,15).

3.2. Acido cloridrico, HCl, (ρ=1,186).

3.3. Acido borico, H_3BO_3, soluzione satura: pesare 10 g di H_3BO_3, aggiungere 100 ml di acqua e scaldare per favorire la dissoluzione. Raffreddare ed utilizzare la fase limpida.

3.4. Idrogeno perossido, H_2O_2, soluzione 60 ml/l.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Forno a microonde (potenza 600 W).

4.2. Tubi di digestione.

4.3. Sistemi di chiusura dei tubi di digestione.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Mineralizzazione

5.2.1. Pesare 0,5 g di terreno e porli in un tubo di digestione, aggiungere 2 ml di acido fluoridrico (3.1) e 4 ml di acido cloridrico (3.2) e chiudere il tubo con l'apposito sistema di chiusura (4.3). Porre i tubi chiusi in forno a microonde (4.1), impostando il seguente ciclo:

2 min al 50% della potenza di 600 W
3 min al 20% della potenza di 600 W
2 min al 50% della potenza di 600 W

5.2.2. Alla fine del ciclo raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, aggiungere 10 ml di soluzione satura di H_3BO_3 (3.3) e richiuderli. Porre i tubi chiusi in forno a microonde (4.1), impostando il seguente ciclo:

2 min al 30% della potenza di 600 W
2 min al 20% della potenza di 600 W
3 min al 50% della potenza di 600 W

5.2.3. Alla fine del ciclo raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, aggiungere 5 ml di H_2O_2 (3.4) e richiuderli. Porre i tubi chiusi in forno a microonde (4.1), impostando il seguente ciclo:

2 min al 30% della potenza di 600 W
2 min al 20% della potenza di 600 W
3 min al 50% della potenza di 600 W

5.2.4. Alla fine del ciclo raffreddare i tubi con acqua fredda corrente e travasare il contenuto in tubi da distillazione Kjeldahl con acqua distillata.

5.3. Determinazione

Effettuare la determinazione con le medesime modalità riportate nel metodo 19.

6. Note

6.1. I cicli riportati in 5.2 si riferiscono al carosello completo di 12 tubi di digestione, in quanto l'effetto delle microonde varia in funzione del numero di tubi presenti.

6.2. Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

METODO 18

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE CON ANALIZZATORE AUTOMATICO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'azoto totale.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il terreno viene bruciato a circa 1000°C in atmosfera arricchita di O_2. Il gas di combustione viene fatto passare in un forno di riduzione, che trasforma gli ossidi di azoto in N_2, e quindi per mezzo di un gas di trasporto (elio) in una colonna cromatografica che separa i diversi composti che vengono rilevati singolarmente da un rilevatore a conducibilità termica.

3. Apparecchiatura

Analizzatore elementare gascromatografico.

4. Procedimento

4.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

4.2. Pesare l'aliquota prevista dalle modalità operative dello strumento utilizzato (da 2 a 500 mg) e porlo nelle apposite capsule. Seguire quindi le indicazioni relative allo strumentò prescelto.

5. Espressione dei risultati

Il contenuto in azoto totale si esprime in g/kg, con una cifra decimale.

6. Note

N l rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

METODO 19

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE (METODO KJELDAHL)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'azoto secondo Kjeldahl.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo. Il metodo non sempre permette la determinazione dell'azoto ammoniacale fissato nei reticoli argillosi. Le forme ossidate dell'elemento ($N-NO_3$, $N-NO_2$, ecc.) non vengono determinate.

2. Principio

2.1. Il metodo prevede la trasformazione dell'azoto organico presente nel campione in azoto ammoniacale mediante attacco con acido solforico concentrato.

2.2. Il dosaggio dell'azoto ammoniacale avviene per distillazione in ambiente alcalino e assorbimento su acido solforico, il cui eccesso viene titolato con sodio idrossido.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 300 g/l: pesare 300 g di sodio idrossido gocce e versarlo in un matraccio tarato da 1000 ml contenente circa 400 ml di acqua, sciogliere lentamente, raffreddare e portare a volume con acqua.

3.2. Sodio idrossido, NaOH (o potassio idrossido, KOH), soluzione titolata 0,02 mol/l.

3.3. Acido solforico, H_2SO_4, al 96% ($\rho = 1,84$).

3.4. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione titolata 0,01 mol/l.

3.5. Idrogeno perossido, H_2O_2, soluzione 400 g/kg.

3.6. Indicatore per titolazione acido base: mescolare 0,99 g di verde di bromocresolo, $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$, e 0,66 g di rosso di metile, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, in 1000 ml di etanolo, o quantità diverse nei medesimi rapporti reciproci.

3.7. Pomice granulare, lavata e calcinata.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone di capacità conveniente, a fondo tondo, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido (apparecchio di Kjeldahl, *figura 19.1*).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Mineralizzazione

5.2.1. Pesare 2,5 g di terreno e porli in un pallone di Kjeldahl da 300 ml. Addizionare 11 ml di acido solforico al 96% (3.3) e alcune palline di vetro, quindi, lentamente, 4 ml di H_2O_2 (3.5); fare bollire per 30 minuti. Raffreddare e aggiungere, sempre lentamente, 4 ml di H_2O_2 (3.5) e riportare all'ebollizione per altri 30 minuti.

5.2.2. Raffreddare, travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 250 ml, portare a volume con acqua, omogeneizzare e lasciare a riposo fino a decantazione del solido.

5.3. Distillazione

5.3.1. Prelevare dal supernatante limpido 200 ml di soluzione e porli nel pallone A, aggiungere 2÷3 pezzetti di pomice (3.7) e collegare il pallone A all'apparecchio di distillazione.
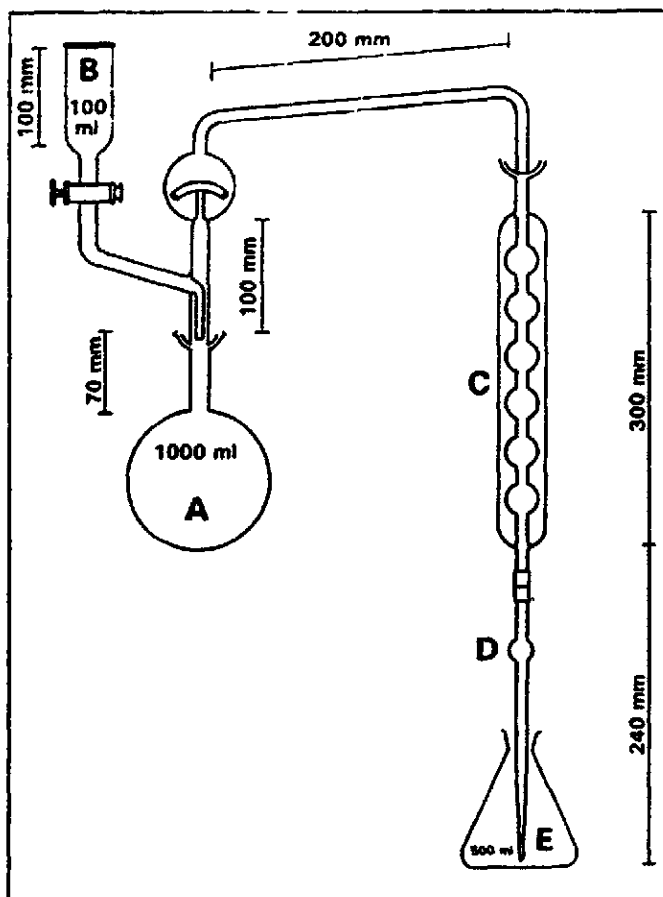
Figura 19.1. Apparecchio di Kjeldahl.

5.3.2. Porre nella beuta E 50 ml di acido solforico (3.4). Immergere l'allunga D del refrigerante C nella soluzione solforica. Porre nell'imbuto B 30 ml di NaOH (3.1), aprire il rubinetto dell'imbuto B lasciando fluire la soda nel pallone A, lavare con acqua, chiudere il rubinetto e riempire l'imbuto B per metà con acqua.

5.3.3. Distillare l'ammoniaca facendo bollire la soluzione contenuta nel pallone A moderatamente all'inizio e poi più vivacemente verso il termine dell'operazione. La distillazione completa richiede da 30 a 45 minuti. Per accertarsi che la distillazione sia completamente avvenuta, saggiare, con una cartina al tornasole, il distillato prelevato all'uscita del refrigerante C dopo aver tolto, per un istante, l'allunga D. Se la cartina diventa anche debolmente azzurra continuare la distillazione fino a reazione totalmente neutra.

5.3.4. Abbassare la beuta E contenente la soluzione titolata, in modo che la punta dell'allunga D del refrigerante disti dalla soluzione solforica 3÷4 cm e far bollire ancora per 1÷2 minuti onde raccogliere eventuali tracce di azoto ammoniacale presenti lungo il sistema di distillazione.

5.4. Titolazione

Titolare l'eccesso di acido solforico della beuta E con sodio (o potassio) idrossido (3.2) usando l'indicatore 3.6.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in azoto totale si esprime in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. Il contenuto in azoto si ricava dalla relazione:

$$C = 1000 \frac{(B \cdot K - B_1 \cdot K_1) \cdot 0,00028 \cdot D}{P}$$

dove:

C è l'azoto nel terreno, espresso in g/kg;

B sono i ml di acido solforico posti nella beuta «G»;

K è il fattore di correzione della soluzione di acido solforico;

B_1 sono i ml di potassio (o di sodio) idrossido usati per titolare l'eccesso di acido solforico;

K_1 è il fattore di correzione della soluzione di sodio o potassio idrossido;

0,00028 è l'equivalente volumetrico;

D è il fattore di diluizione (250 ml/200 ml = 1,25);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7. Note

Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

METODO 20

DETERMINAZIONE DELL'AZOTO SCAMBIABILE (AZOTO MINERALE)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'azoto scambiabile.

Il metodo si applica a tutti i terreni non pretrattati e può essere utilizzato solo se il campione viene immediatamente avviato al laboratorio, o comunque conservato a freddo ed al più presto analizzato.

2. Principio

2.1. L'azoto scambiabile rappresenta la somma delle frazioni azotate inorganiche solubili (nitrica e nitrosa) e dell'azoto ammoniacale legato ai siti di scambio dei colloidi del terreno. L'insieme di queste forme viene anche definita «azoto minerale».

2.2. Il metodo di determinazione prevede l'estrazione in KCl 2 mol/l. In queste condizioni lo ione potassico scambia lo ione ammoniacale legato ai siti di scambio, che viene pertanto messo in soluzione, mentre la frazione solubile comprendente nitrati e nitriti viene disciolta ed estratta dall'effetto dipolare dell'acqua.

2.3. Il dosaggio dell'azoto ammoniacale avviene mediante distillazione diretta, mentre per le forme ossidate occorre procedere alla loro riduzione con lega di Devarda e seguente distillazione dell'ammoniaca formatasi.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione commerciale 0,5 mol/l.

3.2. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 0,005 mol/l: portare 10 ml di acido solforico (3.1) prelevati con buretta a 1000 ml con acqua.

3.3. Potassio cloruro, KCl, soluzione estraente 2 mol/l: solubilizzare 149 g di potassio cloruro in 800 ml di acqua contenuta in un becher da 1000 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.4. Lega di Devarda, polvere pura per analisi.

3.5. Indicatore per titolazione acido base: mescolare 0,99 g di verde di bromocresolo, $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$, e 0,66 g di rosso di metile, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, in 1000 ml di etanolo, o quantità diverse nei medesimi rapporti reciproci.

3.6. Acido borico, H_3BO_3, soluzione 30 g/l: solubilizzare 30 g di acido borico in 800 ml di acqua contenuta in un becher da 1000 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml, addizionare 10 ml di indicatore (3.4) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.7. Pomice granulare, lavata e calcinata.

3.8. Fenolftaleina, $C_{20}H_{14}O_4$, soluzione etanolica, indicatore: solubilizzare 1 g di fenolftaleina in 1000 ml di etanolo.

3.9. Magnesio ossido, MgO, polvere.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone di capacità conveniente, a fondo tondo, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido (apparecchio di Kjeldahl, cfr. *figura 19.1*).

4.2. Agitatori rotativi a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

5. Procedimento

5.1. Preparazione dell'estratto

5.1.1. Pesare 10 g di terreno tal quale (non essiccato e non molinato) porli in una beuta da 100 ml. Addizionare 100 ml di soluzione di KCl (3.3), agitare per 60 minuti quindi filtrare in recipiente munito di tappo.

5.1.2. Contemporaneamente alle pesate per l'analisi pesare 10 g di terreno tal quale e determinare il contenuto in acqua (A) essiccando il campione all'aria o in stufa a 40°C.

5.2. Dosaggio manuale

5.2.1. Prelevare dal filtrato di cui al punto 5.1, 50 ml di soluzione e porli nel pallone A, aggiungere 2÷3 pezzetti di pomice (3.7), 2 gocce di fenolftaleina (3.8) e collegare il pallone A all'apparecchio di distillazione. Porre nella beuta E 10 ml di acido borico (3.6). Immergere l'allunga del refrigerante C nella soluzione borica. Porre nell'imbuto B 3÷4 g di MgO (3.9) e 50 ml di acqua, aprire il rubinetto dell'imbuto B lasciando fluire MgO ed acqua nel pallone A, lavare con acqua, chiudere il rubinetto e riempire l'imbuto B per metà con acqua.

5.2.2. Distillare l'ammoniaca facendo bollire la soluzione contenuta nel pallone A moderatamente all'inizio e poi più vivacemente verso il termine dell'operazione. La distillazione completa richiede da 30 a 45 minuti. Per accertarsi che la distillazione sia completamente avvenuta, saggiare.

con una cartina al tornasole, il distillato prelevato all'uscita del refrigerante C dopo aver tolto, per un istante, l'allunga D. Se la cartina diventa anche debolmente azzurra continuare la distillazione fino a reazione totalmente neutra.

5.2.3. Abbassare la beuta E contenente la soluzione titolata, in modo che la punta dell'allunga D del refrigerante disti dalla soluzione borica 3÷4 cm e far bollire ancora per 1÷2 minuti onde raccogliere eventuali tracce di azoto ammoniacale presenti lungo il sistema di distillazione.

5.2.4. Titolare con acido solforico (3.2) l'ammoniaca strippata nel corso della distillazione e raccolta nella beuta E.

5.2.5. Eseguire contemporaneamente una prova in bianco, omettendo il campione.

5.2.6. Al residuo della distillazione dell'ammoniaca contenuto nel pallone A, addizionare circa 2 g di lega di Devarda (3.4). Collegare immediatamente il pallone A all'apparecchio di distillazione già collegato con l'allunga alla beuta E contenente 10 ml di soluzione borica. Lasciar reagire a temperatura ambiente per 15÷20 minuti quindi distillare, come in precedenza, i nitrati ridotti ad azoto ammoniacale, assorbendo in acido borico, e titolare allo stesso modo dell'ammoniaca.

5.2.7. Eseguire contemporaneamente una prova in bianco.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in azoto minerale si esprime in mg/kg, con una cifra decimale.

6.2. Il contenuto in azoto si ricava dalla relazione:

$$C = 1000 \frac{(B - B_1)\ (100 + A)\ 0,005\ 28}{50 \cdot (P - A)}$$

dove:

C è l'azoto ($N\text{-}NH_3$ o $N\text{-}NO_2 + N\text{-}NO_3$) nel terreno secco all'aria, espresso in mg/kg;

A è la massa di acqua, in grammi, determinata come indicato in 5.1.2;

B sono i ml di acido solforico consumati per la titolazione del campione;

B_1 sono i ml di acido solforico consumati per la titolazione della prova in bianco;

P è la massa del terreno umido sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 21

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO TOTALE

1. Oggetto o campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fosforo totale.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il metodo prevede la mineralizzazione del campione con acido solforico e acqua ossigenata e il dosaggio del fosforo per via colorimetrica al blu fosfomolibdico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido solforico, H_2SO_4, al 96% (ρ=1,84).

3.2. Idrogeno perossido, H_2O_2, soluzione 400 ml/l (v/v).

3.3. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 5 mol/l: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.1). Raffreddare e completare a volume.

3.4. Reagente solfomolibdico: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.3). Raffreddare a circa 50°C, quindi 49,08 g di ammonio p-molibdato, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, e agitare fino a dissoluzione. Raffreddare e portare a volume con acqua.

3.5. Acido ascorbico, $C_6H_8O_6$.

3.6. Potassio antimoniltartrato, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot ½H_2O$, soluzione 0,5 g/l: sciogliere 0,5 g di $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot ½H_2O$ in 1000 ml di acqua.

3.7. Reagente colorimetrico: a 500 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, addizionare nell'ordine:

- 1,7 g di acido ascorbico (3.5);
- 17 ml di reagente solfomolibdico (3.4);
- 25 ml di acido solforico 5 mol/l (3.3);
- 85 ml di potassio antimoniltartrato soluzione (3.6).

Completare a volume con acqua. La soluzione deve essere preparata al momento dell'uso.

3.8. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 1 mol/l: sciogliere 40 g di sodio idrossido in un litro di acqua.

3.9. Fenoftaleina, $C_{20}H_{14}O_4$, soluzione etanolica, indicatore: sciogliere 1,0 g di fenoftaleina in 1000 ml di etanolo.

3.10. Fosforo, soluzione standard madre a 1 g/l di P: pesare 4,3937 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C, porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.11. Fosforo, soluzioni standard di lavoro: prelevare dalla soluzione 3.10, con una buretta di precisione rispettivamente 2,5, 5, 10 e 15 ml e portare a volume, in matracci tarati da 1000 ml, con acqua. Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 2,5, 5, 10 e 15 mg/l di P.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Spettrofotometro vis.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Mineralizzazione

5.2.1. Pesare 2,5 g di terreno e porli in un pallone di Kjeldahl da 300 ml. Addizionare 11 ml di acido solforico al 96% (3.1) e alcune palline di vetro, quindi, lentamente, 4 ml di H_2O_2 (3.2); fare bollire per 30 minuti. Raffreddare e aggiungere, sempre lentamente, 4 ml di H_2O_2 (3.1) e riportare all'ebollizione per altri 30 minuti.

5.2.2. Raffreddare, travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 250 ml, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

5.3. Prova in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

5.4. Colorimetria

5.4.1. Trasferire 10 ml del filtrato in un matraccio da 100 ml e neutralizzare con NaOH (3.8), indicatore fenolftaleina (3.9), fino al viraggio dell'indicatore.

5.4.2. Addizionare 30 ml del reagente colorimetrico (3.7) e completare a volume con acqua. Lasciare a riposo per 60 minuti.

5.4.3. Leggere allo spettrofotometro (4.1) l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la prova in bianco.

5.5. Curva di taratura

5.5.1. Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.4 10 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.11.

5.5.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in fosforo totale si esprime in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{B \cdot D \cdot V}{P}$$

dove:

C è il fosforo contenuto nel terreno, espresso in g/kg;

B è la concentrazione di fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D è il fattore di diluizione;

V è il volume, espresso in litri (0,250);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Per esprimere il risultato in P_2O_5 moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,2914.

METODO 22

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ORGANICO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fosforo organico.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il metodo consiste nell'estrazione con acido cloridrico concentrato di due porzioni omogenee e corrispondenti allo stesso campione di terreno: la prima trattata e la seconda non trattata a 240°C.

Sugli estratti si misura il contenuto di fosforo inorganico e la differenza di contenuto fra il campione trattato termicamente e quello non trattato rappresenta il tenore di fosforo organico nel terreno.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, concentrato (ρ=1,186).

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 0,5 mol/l: diluire 43 ml di HCl concentrato (3.1) in matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.3. Ammonio idrossido, NH4OH, soluzione 6 mol/l: diluire 385 ml di ammoniaca concentrata (ρ=0,89) con acqua in un matraccio tarato da 1000 ml.

3.4. Para-nitrofenolo, 4-$O_2NC_6H_4OH$, soluzione 5 g/l: sciogliere in acqua 0,500 g di *p*-nitrofenolo in matraccio da 100 ml e portare a volume con acqua.

3.5. Ammonio *p*-molibdato, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, soluzione 10 g/l: sciogliere, in matraccio tarato da 1000 ml, 10 g di ammonio molibdato e 0,50 g di potassio antimoniltartrato, $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot ½H_2O$, in circa 500 ml di acqua. Aggiungere quindi con cautela 125 ml di acido solforico concentrato (ρ= 1,84) e portare a volume con acqua.

3.6. Reattivo molibdico: sciogliere 1,5 g di acido ascorbico, $C_6H_8O_6$, in 100 ml di soluzione di molibdato (3.5). Questa soluzione va preparata giornalmente.

3.7. Fosforo, soluzione standard madre a 200 mg/l di P: pesare 1,1493 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C, porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.8. Fosforo, soluzione standard a 4 mg/l di P: prelevare 20 ml della soluzione 3.7 e portare a volume con acqua, in un matraccio tarato da 1000 ml.

3.9. Fosforo, soluzioni standard per eseguire la curva di taratura: prelevare dalla soluzione 3.8, con una buretta di precisione 1/20 rispettivamente 2,5, 5, 7,5, 10 e 12,5 ml e portare a volume con acqua, in matracci tarati classe A da 50 ml. Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, e 1,0 mg/l di P.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Capsule in porcellana.

4.2. Spettrofotometro vis.

4.3. Centrifuga con tubi da 50 ml.

4.4. Muffola.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Presa del campione

5.2.1. Pesare 0,500 g di campione e porli in una piccola capsula di porcellana.

5.2.2. Pesare 0,500 g di campione e porli in un tubo da centrifuga.

5.3. Preparazione della soluzione per la colorimetria

5.3.1. Riporre la capsula con il terreno per un'ora in muffola preriscaldata a 240°C avendo l'accortezza di disporre sul piano della muffola una sottile lamina di amianto.

5.3.2. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente il campione in tubo da centrifuga da 50 ml.

5.3.3. Alle due frazioni di campione (5.2.1, trattato termicamente, e 5.2.2, non trattato) aggiungere 5 ml di acido cloridrico concentrato (3.1). Scaldare il tutto per 10 minuti in bagno termostatico a 70°C.

5.3.4. Aggiungere una ulteriore aliquota di 5 ml di acido cloridrico concentrato (3.1) e lasciar reagire per un'ora a temperatura ambiente. Evitare di lasciare a riposo per lungo tempo l'estratto cloridrico del campione non trattato termicamente per evitare la possibile graduale idrolisi dei fosfati organici.

5.3.5. Aggiungere 25 ml di acqua, agitare, centrifugare e travasare la soluzione limpida in matraccio tarato da 100 ml, lavare il residuo una volta aggiungendo le acque di lavaggio alla soluzione e portare a volume con acqua.

5.3.6. Trasferire da 2 a 10 ml di soluzione (in funzione del contenuto in fosforo) in matraccio tarato da 50 ml, aggiungere 2 gocce di soluzione di para-nitrofenolo (3.4) ed aggiungere ammonio idrossido (3.3) fino a neutralità (comparsa del colore giallo).

5.4. Colorimetria

Ripristinare condizioni acide (scomparsa del colore giallo) mediante aggiunta di acido cloridrico (3.2), diluire con acqua e aggiungere 5 ml di reattivo molibdico (3.6). Portare a volume, agitare, lasciare a riposo per 15 minuti e leggere allo spettrofotometro a lunghezza d'onda di 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico.

5.5. Curva di taratura

5.5.1. Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.4 10 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.9.

5.5.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in fosforo organico si esprime in mg/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \cdot \frac{B \cdot D \cdot V}{P}$$

dove:

C è il fosforo contenuto nel terreno, espresso in mg/kg;

B è la concentrazione di fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D è il fattore di diluizione;

V è il volume, espresso in litri (0,1);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. I valori di fosforo organico saranno ricavati per differenza:

$$P_o = P_t - P_n$$

dove:

Po è il fosforo organico;

P_t è il fosforo nel campione trattato termicamente (5.2.1);

P_n è il fosforo nel campione non trattato termicamente (5.2.2);

6.4. Per esprimere il risultato in P_2O_5 moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,2914.

METODO 23

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO OLSEN)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fosforo «assimilabile» secondo Olsen.

Il metodo è applicabile ai terreni con pH in acqua superiore a 6,5 (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il metodo Olsen si basa sulla capacità del sodio bicarbonato di abbassare l'attività degli ioni calcio, consentendo l'estrazione dell'aliquota di fosforo legata al calcio o coprecipitata con il carbonato di calcio.

Il fosforo così estratto viene dosato per via spettrofotometrica mediante sviluppo del complesso fosfomolibdico colorato in blu.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 0,5 mol/l: pesare 20 g di sodio idrato gocce in un matraccio da 1000 ml. Sciogliere con circa 200 ml di acqua, raffreddare e completare a volume.

3.2. Sodio bicarbonato, $NaHCO_3$, soluzione estraente 0,5 mol/l a pH 8,5±0,1: sciogliere 42 g di $NaHCO_3$ in 500 ml di acqua in un matraccio tarato da 1000 ml, addizionare NaOH (3.1) portando la soluzione a pH 8,5±0,1. Portare a volume con acqua.

3.3. Carbone attivo: effettuare una prova di purezza con la soluzione estraente 3.2. In presenza di fosforo depurare il carbone attivo con alcuni lavaggi con soluzione estraente fino ad ottenere una soluzione di lavaggio con livelli trascurabili di fosforo.

3.4. Acido solforico, H_2SO_4, al 96% (ρ=1,84).

3.5. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 5 mol/l: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.4). Raffreddare e completare a volume.

3.6. Reagente solfomolibdico: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.4). Raffreddare a circa 50°C, addizionare 49,08 g di ammonio *p*-molibdato, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, e agitare fino a dissoluzione. Raffreddare e portare a volume con acqua.

3.7. Acido ascorbico, $C_6H_8O_6$.

3.8. Potassio antimoniltartrato, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, soluzione 0,5 g/l: sciogliere 0,5 g di $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ in 1000 ml di acqua.

3.9. Reagente colorimetrico: a 500 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, addizionare nell'ordine:

- 1,7 g di acido ascorbico (3.7);
- 17 ml di reagente solfomolibdico (3.6);.
- 25 ml di acido solforico 5 mol/l (3.5);
- 85 ml di potassio antimoniltartrato soluzione (3.8).

Completare a volume con acqua. La soluzione deve essere preparata al momento dell'uso.

3.10. Fosforo, soluzione standard madre a 1000 mg/l di P: pesare 4,3937 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C, porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.11. Fosforo, soluzione standard a 100 mg/l di P: prelevare 50 ml della soluzione 3.8 e portare a volume, in matraccio tarato da 500 ml, con soluzione estraente (3.2).

3.12. Fosforo, soluzione standard a 10 mg/l di P: prelevare 50 ml della soluzione 3.9 e portare a volume, in matraccio tarato da 500 ml, con soluzione estraente (3.2).

3.13. Fosforo, soluzioni standard per eseguire la curva di taratura: prelevare dalla soluzione 3.10, con una buretta di precisione 1/20 rispettivamente 5, 10, 20, 25 e 30 ml e portare a volume, in matracci tarati da 250 ml, con soluzione estraente (3.2). Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 0,2, 0,4, 0,8, 1,0 e 1,2 mg/l di P.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotativi a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro vis.

4.3. Filtri esenti da fosforo.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 2,5 g di terreno e porli in un matraccio o in una beuta da 250 ml.

5.2.2. Aggiungere al campione 0,5 g di carbone (3.3) e 50 ml di soluzione estraente (3.2). Agitare in agitatore per 30 minuti e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.3. Prova in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

5.4. Colorimetria

5.4.1. Prelevare 10 ml del filtrato e della prova in bianco, porli in due matracci tarati da 50 ml, addizionare lentamente 1 ml di acido solforico (3.5) e agitare sino a cessazione dell'effervescenza, o lasciare a riposo una notte.

5.4.2. Aggiungere 30 ml del reagente colorimetrico (3.8) e completare a volume con acqua. Lasciare a riposo per 60 minuti.

5.4.3. Leggere allo spettrofotometro (4.2) l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la prova in bianco.

5.5. Curva di taratura

5.5.1. Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.4 10 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.13.

5.5.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in fosforo assimilabile si esprime in mg/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{B \cdot D \cdot V}{P}$$

dove:

C è il fosforo contenuto nel terreno, espresso in mg/kg;

B è la concentrazione di fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D è il fattore di diluizione;

V è il volume di soluzione estraente, espresso in litri (0,05);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Per esprimere il risultato in P_2O_5 moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,2914.

METODO 24

DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO BRAY E KURTZ)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fosforo «assimilabile» secondo Bray e Kurtz.

Il metodo è applicabile ai terreni con pH in acqua minore di 6,5 (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il metodo di Bray e Kurtz si basa sulla rimozione selettiva del fosforo legato al ferro a all'alluminio dovuto alla complessazione di tali ioni da parte del fluoruro. Il fosforo così estratto viene dosato per via spettrofotometrica mediante sviluppo del complesso fosfomolibdico colorato in blu.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio fluoruro, NH_4F, soluzione 1 mol/l: pesare 37,04 g di NH_4F e porli in un matraccio tarato da 1000 ml. Sciogliere il sale in 500 ml di acqua e portare a volume. É opportuno conservare la soluzione in un recipiente di plastica.

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 5 mol/l: prelevare 435 ml di HCl al 36% ($\rho = 1,186$), porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.3. Soluzione estraente di NH_4F 0,03 mol/l e HCl 0,025 mol/l: porre 30 ml di NH_4F (3.1) e 5 ml di HCl (3.2) in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume.

3.4. Acido solforico, H_2SO_4, al 96% ($\rho = 1,84$).

3.5. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 5 mol/l: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.4). Raffreddare e completare a volume.

3.6. Reagente solfomolibdico: a 400 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 (3.4). Raffreddare a circa 50°C e addizionare 49,08 g di ammonio *p*-molibdato, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, e agitare fino a dissoluzione. Raffreddare e portare a volume con acqua.

3.7. Acido ascorbico, $C_6H_8O_6$.

3.8. Potassio antimoniltartrato, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, soluzione 0,5 g/l: sciogliere 0,5 g di $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ in 1000 ml di acqua.

3.9. Reagente colorimetrico: a 500 ml circa di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, addizionare nell'ordine:

- 1,7 g di acido ascorbico (3.7);
- 17 ml di reagente solfomolibdico (3.6);
- 25 ml di acido solforico 5 mol/l (3.5);
- 85 ml di potassio antimoniltartrato soluzione (3.8).

Completare a volume con acqua. La soluzione deve essere preparata al momento dell'uso.

3.10. Fosforo, soluzione standard madre a 1000 mg/l di P: pesare 4,3937 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C, porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.11. Fosforo, soluzione standard a 100 mg/l di P: prelevare 50 ml della soluzione 3.8 e portare a volume, in matraccio tarato da 500 ml, con soluzione estraente (3.3).

3.12. Fosforo, soluzione standard a 10 mg/l di P: prelevare 50 ml della soluzione 3.9 e portare a volume, in matraccio tarato da 500 ml, con soluzione estraente (3.3).

3.13. Fosforo, soluzioni standard per eseguire la curva di taratura: prelevare dalla soluzione 3.9, con una buretta di precisione 1/20 rispettivamente 5, 10, 20, 25 e 30 ml e portare a volume, in matracci tarati classe A da 250 ml, con soluzione estraente (3.3). Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 0,2, 0,4, 0,8, 1,0 e 1,2 mg/l di P.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotativi a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro vis.

4.3. Filtri esenti da fosforo.

4.4. Cronometro.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 5 g di terreno porli in un matraccio o in una beuta da 250 ml.

5.2.2. Aggiungere al campione 50 ml di soluzione estraente (3.3) e agitare per un minuto esatto, controllando con il cronometro (4.4). Filtrare immediatamente in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.3. Prova in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

5.4. Colorimetria

5.4.1. Prelevare 5 ml del filtrato e della prova in bianco e porli in due matracci tarati da 50 ml, addizionare 30 ml del reagente colorimetrico (3.9) e completare a volume con acqua. Lasciare a riposo per 60 minuti.

5.4.2. Leggere allo spettrofotometro (4.2) l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la prova in bianco.

5.5. Curva di taratura

5.5.1. Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.4 10 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.10.

5.5.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in fosforo assimilabile si esprime in mg/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{B \cdot D \cdot V}{P}$$

dove:

C è il fosforo contenuto nel terreno, espresso in mg/kg;

B è la concentrazione di fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D è il fattore di diluizione;

V è il volume di soluzione estraente, espresso in litri (0,05);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Per esprimere il risultato in P_2O_5 moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,2914.

METODO 25

DETERMINAZIONE DELL'ADSORBIMENTO FOSFATICO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del coefficiente di adsorbimento fosfatico.

Il metodo è indicato come diagnostico per gli Andisuoli. Può essere anche utilizzato a scopi agronomici; nel caso di suoli con basso potere adsorbente, però, le concentrazioni di soluzioni fosfatiche saturanti potrebbero essere inferiori a quelle indicate dal metodo.

2. Principio

Il metodo si basa sulla determinazione di una curva di adsorbimento fosfatico del campione di suolo con soluzioni fosfatiche a concentrazione nota; dalla pendenza della curva si determina il coefficiente di adsorbimento.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Cloroformio per analisi

3.2. Soluzione estraente: sciogliere 1,12 g di ammonio fluoruro, NH_4F, e 21,4 g di ammonio cloruro, NH_4Cl, in circa 1000 ml di acqua, aggiungere 23 ml di acido acetico glaciale e 2,5 ml di acido cloridrico al 37% (ρ=1,186), portare ad un volume finale di 2000 ml ed agitare.

3.3. Soluzione tartrato-molibdato-solforica: sciogliere 100 g di ammonio molibdato, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, e 2,425 g di potassio antimonil tartrato, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, in 500 ml di acqua; se necessario scaldare, avendo però cura di non superare i 60°C. Aggiungere lentamente 1400 ml di acido solforico, H_2SO_4, al 96% (ρ=1,84) ed agitare bene. Lasciare raffreddare e portare a volume con acqua a 2000 ml. Conservare in frigorifero in bottiglie di polietilene o di pirex.

3.4. Fosforo, soluzione standard a 100 mg/l di P: pesare 0,4394 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C, porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.5. Fosforo, soluzioni standard di lavoro: prelevare dalla soluzione 3.4, con una buretta di precisione 1/20 rispettivamente 2, 4, 6, 8 e 10 ml e portare a volume, in matracci tarati classe A da 100 ml, con soluzione estraente (3.2). Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 2, 4, 6, 8 e 10 mg/l di P.

3.6. Fosfato potassico monobasico, KH_2PO_4, soluzione saturante madre a 1000 mg/l di P: sciogliere in acqua 4,394 g di KH_2PO_4, e portare a volume a 1000 ml.

3.7. Soluzioni saturanti da lavoro: prelevare aliquote di 20,00 ml ed 80,00 ml dalla soluzione saturante madre (3.6) e portare a volume con acqua in matracci da 1000 ml. Le soluzioni ottenute contengono 20 ed 80 mg/l di fosforo.

3.8. Soluzione per lo sviluppo del colore: aggiungere 0,88 g di acido ascorbico, $C_6H_8O_6$, e 20 ml della soluzione tartrato-molibdato-solforica (3.3) a 500 ml di acqua, portare a volume a 1000 ml. Agitare e conservare in frigorifero per un periodo non superiore alle 24 ore.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotativi a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto

4.2. Spettrofotometro vis.

4.3. Centrifuga.

4.4. Stufa termostatata.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Presa del campione

Pesare in 3 barattoli da 50 ml 2,00 g di terreno.

5.3. Saturazione

Aggiungere al primo barattolo 2,00 ml di acqua, al secondo 2,00 ml della soluzione di fosforo a 20 mg/l e al terzo 2,00 ml della soluzione di fosforo a 80 mg/l (3.7). Aggiungere in tutti i barattoli 2 gocce di cloroformio per inibire l'attività microbica. Lasciar riposare 1 ora, poi mettere in stufa a 70°C per 16 ore.

5.4. Preparazione della soluzione per la colorimetria

Aggiungere ai campioni 20,00 ml di soluzione estraente ed agitare per 20 minuti. Centrifugare e separare il surnatante.

5.5. Colorimetria

5.5.1. Prelevare 2,00 ml delle soluzioni estratte (5.4) e porli in barattoli da 50 ml. Aggiungere 25 ml della soluzione per lo sviluppo del colore (3.8), lasciare riposare 15 minuti prima della lettura al colorimetro.

5.5.2. Leggere allo spettrofotometro (4.2) l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la soluzione estraente.

5.6. Curva di taratura

5.5.1. Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.4 2 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.5.

5.5.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il coefficiente di assorbimento del fosforo si esprime in percentuale, con una cifra decimale.

6.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di fosforo.

6.3. Determinare la curva di calibrazione tramite regressione con metodo dei minimi quadrati, esprimendo la concentrazione degli standard in funzione del logaritmo naturale della percentuale di trasmittanza. L'equazione risultante avrà quindi forma:

$$C = m \cdot \ln(t) + q$$

dove:

C è la concentrazione;

t è la trasmittanza percentuale.

6.4. Utilizzare l'equazione per determinare al concentrazione dei campioni e moltiplicare la concentrazione ottenuta per 10 per ottenere il fosforo rimasto in soluzione in mg/l. La quantità di fosforo adsorbita dal suolo si ottiene dalla seguente espressione:

$$P_t = P_a - (P_d - P_0)$$

dove:

P_t è il fosforo trattenuto dal suolo;

P_a è il fosforo aggiunto;

P_d è il fosforo in soluzione alla concentrazione in esame;

P_0 è il fosforo deadsorbito a concentrazione 0.

6.5. Il coefficiente di adsorbimento $P\alpha$ è la pendenza della retta di regressione del fosforo trattenuto in funzione del fosforo aggiunto.

METODO 26

DETERMINAZIONE DELLA CAPACITA' DI SCAMBIO CATIONICO CON AMMONIO ACETATO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della capacità di scambio cationico.

Il metodo è applicabile ai terreni contenenti meno di 50 g/kg di calcare totale (cfr. metodo 9).

2. Principio

Lo scambio tra suolo e soluzione scambiante viene effettuato prima per agitazione e successivamente per lisciviazione. Si elimina l'eccesso della soluzione di acetato ammonico con ripetuti lavaggi con alcool etilico. Si procede quindi alla determinazione dell'ammonio assorbito per distillazione secondo Kjeldahl, operando direttamente sul terreno o su un'aliquota della soluzione ottenuta lisciviando il complesso suolo-NH_4 con una soluzione di sodio cloruro.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido acetico, CH_3CO_2H, al 99% (ρ= 1,05).

3.2. Ammonio idrossido, NH_4OH, soluzione al 30% (ρ= 0,892).

3.3. Ammonio idrossido, NH_4OH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di ammonio idrossido al 30% (3.2) a 1000 ml con acqua.

3.4. Acido acetico, CH_3CO_2H, soluzione 100 ml/l: diluire 100 ml di acido acetico al 99% (3.1) a 1000 ml con acqua.

3.5. Ammonio acetato, $CH_3CO_2NH_4$, soluzione estraente 1 mol/l a pH 7: sciogliere 77,08 g di ammonio acetato in circa 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Portare il pH della soluzione a 7,0 mediante aggiunte di soluzione di ammonio idrossido (3.3) o acido acetico (3.4). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare. Controllare di tanto in tanto il pH ed eventualmente aggiustarlo a 7,0, come sopra descritto.

3.6. Reattivo di Nessler: se non è disponibile una soluzione commerciale, sciogliere in acqua, in un pallone da 100 ml, 13 g di mercurio ioduro, HgI_2, e 16 g di potassio ioduro, KI. Portare a volume con acqua. Mescolare quindi la soluzione con un eguale volume di soluzione di soda al 20%.

3.7. Sodio cloruro, NaCl, soluzione 100 g/l acidificata: sciogliere 100 g di sodio cloruro purissimo, privo di ammoniaca, in 750 ml di acqua calda: aggiungere 25 ml di acido cloridrico 2 mol/l e portare al volume di un litro.

3.8. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 1 mol/l: sciogliere 40 g di sodio idrossido in un litro di acqua.

3.9. Acido borico, H_3BO_3, soluzione 20 g/l.

3.10. Acido solforico, H_2SO_4, soluzione 0,005 mol/l: portare 10 ml di acido solforico 0,5 mol/l prelevati con buretta a 1000 ml con acqua.

3.11. Etanolo, CH_3CH_2OH, al 95%.

3.12. Indicatore misto: sciogliere 0,1 g di rosso di metile, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, e 0,2 g di verde bromocresolo, $C_{21}H_{14}O_5BrS$, in 100 ml di etanolo.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Apparecchio di distillazione secondo Kjeldahl, scala semimicro (cfr. *figura 19.1*).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

Pesare 25 g di suolo e porli in una beuta da 250 ml.

5.3. Estrazione

5.3.1. Aggiungere al suolo da 35 a 50 ml dalla soluzione di ammonio acetato (3.5). Tappare la beuta, agitare per alcuni minuti e lasciare a riposo per una notte.

5.3.2. Trasferire il contenuto della beuta in un imbuto di Buchner coperto con un filtro umido di carta Wathman n. 42 e filtrare applicando, se necessario, una blanda aspirazione.

5.3.3. Lavare quindi con 200 ml della soluzione di ammonio acetato (3.5), aggiungendo piccole porzioni per volta in modo che la lisciviazione richieda almeno un ora. Al suolo saturato con NH_4 rimasto sul Buchner aggiungere a piccole porzioni etanolo al 95% (3.11) fino a reazione negativa del reattivo di Nessler (3.6).

5.4. Distillazione diretta dell'ammonio assorbito

5.4.1. Trasferire il suolo ottenuto in 5.3 (compreso il filtro) in un pallone di Kjeldahl. Aggiungere 400 ml di acqua e circa 10 g di sodio cloruro (3.7), 5 gocce di miscela antischiuma e 40 ml di sodio idrossido (3.8).

5.4.2. Collegare il pallone con il refrigerante e distillare raccogliendo il distillato in 50 ml di acido borico (3.9). Al distillato aggiungere 10 ml di indicatore (3.12) e titolare con acido solforico (3.10).

5.5. Spostamento e distillazione dell'ammonio assorbito

5.5.1 In alternativa alla distillazione diretta (5.4), lavare il suolo con piccole porzioni della soluzione di sodio cloruro (3.7) lasciando defluire completamente il liquido ogni volta. Complessivamente usare 240 ml di soluzione.

5.5.2. Portare a volume il percolato raccolto in palloncino tarato da 250 ml. Prelevare un'aliquota in un micro Kjeldahl, inserire il vapore e aggiungere lentamente 10 ml della soluzione di sodio idrossido (3.8). Raccogliere il distillato in una beuta contenente 10 ml di acido borico (3.9).

5.5.3. Al termine della distillazione aggiungere 3 gocce di indicatore (3.12) e titolare con acido solforico (3.10), fino a color rosso.

5.6. Determinazione in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni omettendo il campione.

6. Espressione dei risultati

6.1. La capacità di scambio cationico si esprime in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg, con una cifra decimale.

6.2. Se si è operato come in 5.4, la capacità di scambio cationico si ricava dalla relazione:

$$C = \frac{m\ N}{P}$$

dove:

C è la capacità di scambio cationico, espressa in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg;

m sono i ml della soluzione di acido solforico usati nella titolazione;

N è la concentrazione della soluzione di acido solforico, espressa in cmol(+)/l;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Se si è operato come in 5.5, la capacità di scambio cationico si ricava dalla relazione:

$$C = \frac{m\ N\ n}{A\ P\ 100}$$

dove:

C è la capacità di scambio cationico, espressa in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg;

m sono i ml della soluzione di acido solforico usati nella titolazione;

N è la concentrazione della soluzione di acido solforico, espressa in cmol(+)/l;

n sono i ml di percolato;

A sono i ml dell'aliquota prelevata;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7. Note

7.1. Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

7.2. Per controllare l'efficacia del lavaggio (5.3.3) può essere utilizzato, invece del reattivo di Nessler, un conduttivimetro. In questo caso le aggiunte di etanolo vanno praticate fino a quando le conducibilità non scende al di sotto di 50 μS.

METODO 27

DETERMINAZIONE DELLA CAPACITA' DI SCAMBIO CATIONICO CON BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione della capacità di scambio cationico.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Lo scambio tra suolo e soluzione scambiante viene effettuato per agitazione. Il complesso Ba-suolo ottenuto viene quindi trattato con una soluzione di solfato di magnesio: in tal modo una parte del magnesio scambia tutto il bario adsorbito, perché la formazione di solfato di bario insolubile sposta l'equilibrio di scambio.

Nella soluzione si determina il magnesio residuo e per differenza si ottiene il magnesio che ha spostato il bario e che uguaglia la capacità di scambio cationico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1 mol/l circa: diluire 83 ml di HCl al 37% ($\rho = 1,186$) a 1000 ml con acqua.

3.2. Soluzione estraente a base di bario cloruro e trietanolammina a pH=8,1: sciogliere 100 g di bario cloruro, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, in circa 800 ml di acqua in becher da 1000 ml. Addizionare 22,5 ml di trietanolammina (3.8), e portare il pH della soluzione a $8,1 \pm 0,1$ mediante aggiunte della soluzione di acido cloridrico (3.1). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare.

3.3. Magnesio solfato $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, soluzione 0,05 mol/l: sciogliere 12,324 g di magnesio solfato in un litro d'acqua.

3.4. Sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA), soluzione 0,025 mol/l: sciogliere 9,305 g di EDTA sale bisodico in un litro d'acqua.

3.5. Soluzione tampone a pH 10: sciogliere 54 g di ammonio cloruro, NH_4Cl, in 500 ml di acqua in matraccio tarato da 1000, aggiungere 350 ml di ammoniaca ($\rho = 0,89$) e portare a volume.

3.6. Indicatore: in un mortaio di porcellana omogenizzare 20 g di sodio cloruro, NaCl, solido con 0,2 g di nero eriocromo T (sale sodico dell'acido 1-1-idrossi-2-naftilazo-6-nitro-2-naftol-4-solfonico).

3.8. Trietanolammina, $N(CH_2OHCH_2)_3$, ($\rho = 1,12$).

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore rotativo a 40 giri/minuto.

4.2. Centrifuga a 3000 giri/minuto.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

5.2.1. Porre in un tubo da centrifuga 2,000 g di terreno e tener conto del peso del tubo+suolo (A).

5.2.2. Nel caso di terreni molto argillosi utilizzare 1,000 g

5.3. Preparazione della soluzione per la titolazione

5.3.1. Aggiungere con pipetta 25 ml di soluzione di bario cloruro (3.2), chiudere il tubo con un tappo di gomma e agitare per 3 minuti: lasciare in riposo per 5 minuti e quindi agitare nuovamente per 3 minuti. Centrifugare e raccogliere il liquido limpido. Ripetere il trattamento altre due volte unendo il liquido al precedente. Lavare con 25 ml di acqua, centrifugare, scartare l'acqua e pesare di nuovo il tubo (B).

5.3.2. Aggiungere quindi 25 ml della soluzione di magnesio solfato (3.3) prelevati con pipetta, chiudere il tubo con tappo di gomma, disperdere accuratamente il suolo, agitare a mano e centrifugare.

5.4. Titolazione

5.4.1. Prelevare con pipetta 10 ml del liquido limpido (senza disturbarne il sedimento) e porlo in una beuta da 250 ml, aggiungere 100 ml di acqua, 10 ml della soluzione tampone (3.5) ed una punta di spatola di indicatore (3.6).

5.4.2. Titolare con la soluzione di EDTA (3.4) fino a colore azzurro.

5.5. Determinazione in bianco

Contemporaneamente effettuare una prova in bianco titolando 10 ml, prelevati con pipetta, della soluzione di magnesio solfato (3.3).

6. Espressione dei risultati

6.1. La capacità di scambio cationico si esprime in milliequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg, con una cifra decimale.

6.2. La capacità di scambio cationico si ricava dalla relazione:

$$C = \frac{1}{P}\left[250 - 10\,\frac{n_1}{n}\,(25 + B - A)\right]$$

dove:

C è la capacità di scambio cationico, espressa in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg;

n sono i millilitri di EDTA impiegati nella titolazione della prova in bianco;

n_1 sono i millilitri di EDTA impiegati nella titolazione del campione;

A è il peso del tubo da centrifuga e del suolo in esso contenuto (cfr. 5.2);

B è il peso del tubo dopo la centrifugazione (cfr. 5.3);

P e la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

7. Note

Nel rapporto d'analisi specificare il metodo utilizzato.

METODO 28

DETERMINAZIONE DELL'ACIDITÀ

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'acidità complessiva e di scambio e dell'idrogeno e alluminio di scambio.

Il metodo è applicabile ai suoli con pH in KCl inferiore a 6,5 (cfr. metodo 7).

2. Principio

3.1. La determinazione dell'acidità complessiva è effettuata titolando con acido cloridrico una soluzione di bario cloruro e trietanolammina posta a contatto con il suolo e separata per centrifugazione.

3.2. La determinazione dell'acidità di scambio è effettuata titolando con sodio idrossido una soluzione di potassio cloruro posta a contatto con il suolo e separata per centrifugazione.

3.3. La titolazione dell'alluminio di scambio viene effettuata per titolazione con acido cloridrico della soluzione di cui al punto precedente, previa aggiunta di sodio fluoruro.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Bario cloruro, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, soluzione 100 g/l a pH 8,1: sciogliere 100 g di bario cloruro in un matraccio tarato da 1000 ml contenente 700 ml di acqua, aggiungere 22,5 ml di trietanolammina, $N(CH_2OHCH_2)_3$, portare a pH 8,1 ± 0,1 con acido cloridrico 1 mol/l (ne occorrono circa 100 ml) e portare a volume con acqua.

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 0,05 mol/l: prelevare con buretta 50 ml di HCl ($\rho = 1,186$), porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.3. Indicatore misto: sciogliere 0,1 g di rosso di metile, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, e 0,2 g di verde bromocresolo, $C_{21}H_{14}O_5BrS$, in 100 ml di etanolo.

3.4. Potassio cloruro, KCl, soluzione 1 mol/l: sciogliere 74,6 g di KCl in un litro di acqua.

3.5. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 0,05 mol/l: sciogliere 2,0 g di NaOH in un litro di acqua.

3.6. Sodio fluoruro, NaF, soluzione 1 mol/l: sciogliere 42,0 g di NaF in un litro di acqua.

3.7. Fenoftaleina, $C_{20}H_{14}O_4$, indicatore: sciogliere 1,0 g di fenoftaleina in 1000 ml di etanolo.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore rotativo a 40 giri/minuto.

4.2. Centrifuga a 3000 giri/minuto.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Acidità complessiva

5.2.1. Porre in un tubo da centrifuga 2,000 g di terreno. Nel caso di terreni molto argillosi utilizzare 1,000 g

5.2.2. Aggiungere con pipetta 25 ml di soluzione di bario cloruro (3.1), chiudere il tubo con un tappo di gomma e agitare per 3 minuti: lasciare in riposo per 5 minuti e quindi agitare nuovamente per 3 minuti. Centrifugare e raccogliere il liquido limpido. Se il suolo è argilloso ripetere il trattamento altre due volte unendo il liquido al precedente (cfr. metodo 27).

5.2.3. Porre 10 ml del liquido limpido in una beuta da 250 ml, portare a 100 ml con acqua e aggiungere qualche goccia di indicatore (3.3).

5.2.4. Titolare con HCl (3.2) fino a colorazione rosa.

5.2.5. Effettuare una prova in bianco titolando 10 ml della soluzione di $BaCl_2$ (3.1).

5.3. Acidità di scambio

5.3.1. Porre in un tubo da centrifuga 5,0 g di terreno.

5.3.2. Aggiungere con pipetta 20 ml di soluzione di KCl (3.4), chiudere il tubo con un tappo di gomma e agitare a mano per 4 minuti. Centrifugare e raccogliere il liquido limpido in una beuta da 200 ml. Aggiungere al sedimento altri 20 ml di soluzione di KCl (3.4), chiudere il tubo con un tappo di gomma, disperdere il terreno e agitare a mano per un minuto. Centrifugare e aggiungere il liquido limpido al precedente. Ripetere l'operazione una terza volta. Nei terreni argillosi si consiglia di eseguire 4 o 5 estrazioni.

5.3.3. Titolare i decantati riuniti con NaOH (3.5) in presenza di fenolftaleina. Il precipitato di alluminio idrossido che si forma durante la titolazione può assorbire l'indicatore: è pertanto opportuno perfezionare il viraggio aggiungendo altro indicatore verso la fine della titolazione.

5.4. Alluminio di scambio

Aggiungere alla soluzione titolata, di cui al punto 5.3.2, 10 ml di soluzione di sodio fluoruro (3.6) e titolare con HCl (3.2) fino a scomparsa del colore rosa.

6. Espressione dei risultati

6.1. L'acidità complessiva e di scambio e l'alluminio e l'idrogeno di scambio si esprimono in *millequivalenti* per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg, con due cifre decimali.

6.2. Calcolare l'acidità complessiva con la seguente espressione:

$$C = \frac{12,5 \cdot (B_1 - B)}{P}$$

dove:

C è l'acidità complessiva, espressa in cmol(+)/kg;

B sono i millilitri di HCl impiegati nella titolazione della prova in bianco;

B_1 sono i millilitri di HCl impiegati nella titolazione del campione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. L'acidità di scambio, espressa in cmol(+)/kg, è pari ai ml di NaOH utilizzati per titolare in 5.3.3.

6.4. L'alluminio di scambio, espresso in cmol(+)/kg, è pari ai ml di HCl utilizzati per titolare in 5.4.

6.5. L'idrogeno di scambio, espresso in cmol(+)/kg, è pari alla differenza tra l'acidità di scambio e l'alluminio di scambio.

7. Note

Nei suoli particolarmente ricchi di acidità solubile è opportuno dosare anche questa, titolando una soluzione ottenuta come in 5.2.2, ma in assenza di bario cloruro. I risultati così ottenuti vànno quindi detratti dal valore dell'acidità complessiva (6.1).

METODO 29

DETERMINAZIONE DELLE BASI DI SCAMBIO (POTASSIO, MAGNESIO, CALCIO E SODIO) CON AMMONIO ACETATO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione delle basi di scambio (potassio, magnesio, calcio e sodio).

Il metodo è applicabile ai terreni con pH in acqua minore di 7 (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione di potassio, magnesio, calcio e sodio con una soluzione a base di ammonio acetato. I cationi estratti sono dosati per spettrofotometria in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio idrossido, NH_4OH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di ammonio idrossido al 30% (ρ=0,892) a 1000 ml con acqua.

3.2. Acido acetico, CH_3COOH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di acido acetico al 99% (ρ=1,05) a 1000 ml con acqua.

3.3. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) a 1000 ml con acqua.

3.4. Ammonio acetato, $CH_3CO_2NH_4$, soluzione estraente 1 mol/l a pH 7: sciogliere 77,08 di ammonio acetato in circa 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Portare il pH della soluzione a 7,0 mediante aggiunte di soluzione di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare. Controllare di tanto in tanto il pH ed eventualmente aggiustarlo a 7,0, come sopra descritto.

3.5. Ammonio acetato, $CH_3CO_2NH_4$, soluzione per la preparazione degli standard: sciogliere 154,16 di ammonio acetato in circa 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Portare π pH della soluzione a 7,0 mediante aggiunte di soluzione di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare.

3.6. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 5 mol/l: diluire 346 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) a 1000 ml con acqua.

3.7. Lantanio nitrato, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, soluzione 20 g/l: sciogliere 62,34 g di $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in 1000 ml di HNO_3 (3.6).

3.8. Potassio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di K: se non e disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 1,9067 g di potassio cloruro, KCl, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.9. Magnesio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Mg: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 1,6582 g di magnesio ossido, MgO, calcinato a 800°C in muffola per 2 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.3) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.10. Sodio, soluzione standard madre a1000 mg/l di Na: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 2,5421 g di sodio cloruro, NaCl, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.11. Calcio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Ca: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 2,4973 g di calcio carbonato, $CaCO_3$, essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.3) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.12. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di potassio, magnesio e sodio: dalle soluzioni 3.8, 3.9 e 3.10 prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.13. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di calcio: dalla soluzione 3.11 prelevare esattamente 100 ml e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.14. Soluzioni standard di lavoro per potassio, magnesio e sodio: dalla soluzione 3.12 prelevare con buretta di precisione 25, 50, 100 e 200 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 250 ml di soluzione per la preparazione degli standard (3.5) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di potassio, magnesio e sodio di 5, 10, 20 e 40 mg/l.

3.15. Soluzioni standard di lavoro per il calcio: dalla soluzione 3.13 prelevare con buretta di precisione 10, 25, 50 e 100 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.7) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di calcio di 2, 5, 10 e 20 mg/l.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotanti a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

Pesare 5,0 g di terreno porli in un matraccio da 250 ml. Aggiungere 50 ml di soluzione estraente (3.4), agitare in agitatore rotativo o oscillante per 30 minuti e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.3. Preparazione della soluzione per il dosaggio del calcio

5.3.1. Dalla soluzione filtrata prelevare 1,0 ml e porlo in un matraccio tarato da 25 ml. Addizionare 2,5 ml di soluzione di lantanio (3.7), portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

5.3.2. Parallelamente preparare una prova in bianco con i soli reagenti.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Potassio	766,5 nm
Magnesio	285,2 nm
Sodio	589,6 nm
Calcio	422,7 nm

5.4.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni di cui ai punti 3.14 e 3.15.

5.4.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.4.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione estraente (3.4) per potassio, magnesio e sodio e il bianco preparato in 5.3.2 per il calcio.

5.4.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui ai punti 3.14 e 3.15 e, se la strumentazione adottata non prevede la taratura automatica, costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.5. Dosaggio

5.5.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato le eventuali diluizioni, se necessario. Intervallare ciascuna misura con aspirazione di acqua.

5.5.2. Per il calcio utilizzare la soluzione preparata in 5.3.

5.5.3. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Le basi di scambio si esprimono in mg/kg, senza cifre decimali, o in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg, con due cifre decimali.

6.2. Concentrazione dei cationi

6.2.1. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A\ D}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del catione nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

D è il fattore di diluizione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.2.2. Per esprimere i risultati in K_2O, MgO e CaO moltiplicare i valori di K, Mg e Ca rispettivamente per 1,2046, 1,658 e 1,399.

6.2.3. Per esprimere i risultati in cmol(+) /kg (equivalenti a meq/100 g) dividere i valori di K, Mg, Na e Ca rispettivamente per 390,983, 121,525, 229,898 e 200,4.

6.2.4. Nel caso di suoli contenenti più di 2 cmol(+)/kg di sali solubili, è necessario sottrarre dai dati sopra ricavati le quantità di ogni catione determinate sull'estratto acquoso.

6.3. Calcolo della saturazione basica

Calcolare la saturazione basica percentuale con la seguente espressione:

$$SB = \frac{S}{T}$$

dove:

SB è la saturazione basica percentuale;

S è la somma delle concentrazioni di potassio, magnesio, calcio e sodio, espresse in cmol(+)/kg;

T è la capacità di scambio cationico, determinata con lo stesso metodo ed espressa in cmol(+)/kg (cfr. metodo 26).

METODO 30

DETERMINAZIONE DELLE BASI DI SCAMBIO (POTASSIO, MAGNESIO, CALCIO E SODIO) CON BARIO CLORURO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione delle basi di scambio (potassio, magnesio, calcio e sodio).

Il metodo è applicabile a tutti i terreni.

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione di potassio, magnesio, calcio e sodio con una soluzione a base di bario cloruro e trietanolammina (TEA). I cationi estratti sono dosati per spettrofotometria in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1 mol/l circa: diluire 83 ml di HCl al 37% ($\rho = 1,186$) a 1000 ml con acqua.

3.2. Soluzione estraente a base di bario cloruro e trietanolammina a pH=8,1: sciogliere 100 g di bario cloruro, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, in circa 800 ml di acqua in becher da 1000 ml. Addizionare 22,5 ml di trietanolammina ($\rho = 1,12$), $N(CH_2OHCH_2)_3$, e portare il pH della soluzione a $8,1 \pm 0,1$ mediante aggiunte della soluzione di acido cloridrico (3.1). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.3. Soluzione per la preparazione degli standard: sciogliere 200 g di bario cloruro ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) in circa 800 ml di acqua in becher da 1000 ml. Addizionare 45 ml di trietanolammina ($\rho = 1,12$), $N(CH_2OHCH_2)_3$, e portare il pH della soluzione a $8,1 \pm 0,1$ mediante aggiunte della soluzione di acido cloridrico (3.1). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare.

3.4. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 5 mol/l: diluire 346 ml di HNO_3 al 65% ($\rho = 1,40$) a 1000 ml con acqua.

3.5. Lantanio nitrato, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, soluzione 20 g/l: sciogliere 62,34 g di $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in 1000 ml di HNO_3 (3.6).

3.6. Potassio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di K: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 1,9067 g di potassio cloruro essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.7. Magnesio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Mg: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 1,6582 g di ossido di magnesio calcinato a 800°C in muffola per 2 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.1) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.8. Sodio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Na: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 2,5421 g di potassio cloruro essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.9. Calcio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Ca: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 2,4973 g di carbonato di calcio essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.1) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.10. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di potassio, magnesio e sodio: dalle soluzioni 3.6, 3.7 e 3.8 prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.11. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di calcio: dalla soluzione 3.9 prelevare esattamente 100 ml e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.12. Soluzioni standard di lavoro per potassio, magnesio e sodio: dalla soluzione 3.10 prelevare con buretta di precisione 10, 25, 50, 100 e 200 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 250 ml di soluzione per la preparazione degli standard (3.3) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le cinque soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di potassio, magnesio e sodio di 2, 5, 10, 20 e 40 mg/l.

3.13. Soluzioni standard di lavoro per il calcio: dalla soluzione 3.11 prelevare con buretta di precisione 10, 25, 50 e 100 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.5) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di calcio di 2, 5, 10 e 20 mg/l.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotanti a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

Pesare 2,5 g di terreno porli in un matraccio da 250 ml. Aggiungere 50 ml di soluzione estraente (3.2), agitare in agitatore rotativo o oscillante per 60 minuti e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.3. Preparazione della soluzione per il dosaggio del calcio

5.3.1. Dalla soluzione filtrata prelevare 1,0 ml e porlo in un matraccio tarato da 25 ml. Addizionare 2,5 ml di soluzione di lantanio (3.5), portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

5.3.2. Parallelamente preparare una prova in bianco con i soli reagenti.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Potassio	766,5 nm
Magnesio	285,2 nm
Sodio	589,6 nm
Calcio	422,7 nm

5.4.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui ai punti 3.12 e 3.13.

5.4.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.4.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.2 per potassio, magnesio e sodio e il bianco preparato in 5.3.2 per il calcio.

5.4.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui ai punti 3.12 e 3.13 e, se la strumentazione adottata non prevede la taratura automatica, costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.5. Dosaggio

5.5.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato le eventuali diluizioni, se necessario. Intervallare ciascuna misura con aspirazione di acqua.

5.5.2. Per il calcio utilizzare la soluzione preparata in 5.3.

5.5.3. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Le basi di scambio si esprimono in mg/kg, senza cifre decimali, o in millequivalenti per 100 g di suolo, equivalenti a cmol(+)/kg, con due cifre decimali.

6.2. Concentrazione dei cationi

6.2.1. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A\ D}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

D è il fattore di diluizione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.2.2. Per esprimere i risultati in K_2O, MgO e CaO moltiplicare i valori di K, Mg e Ca rispettivamente per 1,2046, 1,658 e 1,399.

6.2.3. Per esprimere i risultati in cmol(+) /kg (equivalenti a meq/100 g) dividere i valori di K, Mg, Na e Ca rispettivamente per 390,983, 121,525, 229,898 e 200,4.

6.2.4. Nel caso di suoli contenenti più di 2 cmol(+)/kg di sali solubili, è necessario sottrarre dai dati sopra ricavati le quantità di ogni catione determinate sull'estratto acquoso.

6.3. Calcolo della saturazione basica

La saturazione basica percentuale si calcola con la seguente espressione:

$$SB = \frac{S}{T}$$

dove:

SB è la saturazione basica percentuale;

S è la somma delle concentrazioni di potassio, magnesio, calcio e sodio, espresse in cmol(+)/kg;

T è la capacità di scambio cationico, determinata con lo stesso metodo ed espressa in cmol(+)/kg (cfr. metodo 27).

METODO 31

DETERMINAZIONE DEL POTERE DI FISSAZIONE DEL POTASSIO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo rapido di laboratorio per la determinazione del potere di fissazione del potassio.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo, ma la taratura, per i terreni italiani, è stata effettuata solo per quelli non acidi della Pianura Padana. Di conseguenza l'espressione riportata in 6.3 ha solo valore indicativo e relativo a tali terreni.

2. Principio

2.1. Il metodo prevede la valutazione della quota percentuale di potassio, rispetto ad una quantità nota aggiunta, che il terreno è in grado di bloccare, impedendone o limitandone la solubilità e conseguentemente la disponibilità per le piante.

2.2. Il potassio aggiunto viene estratto in acetato ammonico contro una prova in bianco a cui non è stato aggiunto potassio e che fornisce pertanto la quota di potassio scambiabile normalmente estraibile dal campione. Gli estratti vengono poi letti allo spettrofotometro ad assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio idrossido, NH_4OH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di ammonio idrossido al 30% (ρ=0,892) a 1000 ml di acqua.

3.2. Acido acetico, CH_3COOH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di acido acetico al 99% (ρ=1,05) a 1000 con acqua.

3.3. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di acido cloridrico al 37% (ρ=1,186) a 1000 ml con acqua.

3.4. Ammonio acetato, $CH_3CO_2NH_4$, soluzione estraente 1 mol/l a pH 7: sciogliere 77,08 di ammonio acetato in circa 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Portare il pH della soluzione a 7,0 mediante aggiunte di soluzione di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare. Controllare di tanto in tanto il pH ed eventualmente aggiustarlo a 7,0, come sopra descritto.

3.5. Ammonio acetato, $CH_3CO_2NH_4$, soluzione per la preparazione degli standard: sciogliere 154,16 di ammonio acetato in circa 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Portare il pH della soluzione a 7,0 mediante aggiunte di soluzione di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare e omogeneizzare.

3.6. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 5 mol/l: diluire 346 g ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) a 1000 con acqua.

3.7. Potassio cloruro, KCl, soluzione standard madre a 1000 mg/l di K: pesare 1,9067 g di KCl essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli in 250 ml di acqua contenuta in un becher da 500 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e diluire a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.8. Potassio, soluzione standard intermedia a 100 mg/l: dalla soluzione madre 3.7 prelevare 100 ml e porli in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.9. Potassio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.8 prelevare con buretta di precisione 25, 50, 100 e 200 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 250 ml di soluzione per la preparazione degli standard (3.5) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di potassio, magnesio e sodio di 5, 10, 20 e 40 mg/l.

3.10. Potassio, soluzione per le aggiunte a 400 mg/l: dalla soluzione di potassio 3.7 prelevare 400 ml esatti porli in un matraccio da 1000 ml e portare a volume con acqua.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Spettrofotometro in assorbimento atomico.

4.2. Agitatore rotativo a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Preparazione degli estratti

5.2.1. Pesare 5 g di terreno porli in una beuta da 250 ml, aggiungere 2,5 ml di soluzione 3.10 avendo cura che tutto il terreno venga bagnato omogeneamente. Lasciare a riposo

per 16 ore, a 20÷22°C dopo aver tappato l'imboccatura della beuta con del parafilm.

5.2.2. L'operazione va ripetuta pesando altri 5 g di terreno e aggiungendo 2,5 ml di acqua al posto della soluzione di potassio cloruro, avendo cura che tutto il terreno venga bagnato omogeneamente. Lasciare a riposo per 16 ore, a 20÷22°C dopo aver tappato l'imboccatura della beuta con del parafilm.

5.2.3. Aggiungere ad ognuna delle prove 50 ml di soluzione estraente 3.4 e agitare per 30 minuti su agitatore. Filtrare in un contenitore di plastica munito di tappo.

5.3. Curva di taratura

5.3.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico secondo le seguenti condizioni operative: lunghezza d'onda 766,5 nm, combustibile acetilene, comburente aria.

5.3.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 3.9.

5.3.4. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per il potassio, selezionando la lunghezza d'onda sopra riportata.

5.3.5. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui al punto 3.9 e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione sia della prova con aggiunta di cloruro di potassio sia della prova con sola aggiunta di acqua.

5.4.2. Riportare i valori di assorbanza trovati sulla curva di taratura e ricavare i valori della concentrazione di potassio negli estratti.

6. Espressione dei risultati

6.1. La fissazione del potassio si esprime in percentuale, con una cifra decimale.

6.2. Concentrazioni di potassio

Effettuare i calcoli per ambedue i valori (prova con acqua e prova con aggiunta di KCl) utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \cdot \frac{A \ V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione di potassio nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione di potassio, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume di soluzione estraente, corretto per l'aggiunta, espresso in litri (0,0525);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Fissazione del potassio a 16 ore

6.3.1. La percentuale di potassio fissato dal terreno si ottiene dalla seguente espressione:

$$f_K = 100 \cdot \frac{200 - (K_X - K_0)}{200}$$

dove:

f_K è la fissazione del potassio a 16 ore;

K_X è la concentrazione di potassio nel terreno a cui è stata aggiunta la soluzione di KCl, espressa in mg/kg;

K_0 è la concentrazione di potassio nel terreno a cui è stata aggiunta acqua, espressa in mg/kg.

6.3.2. Il valore di K fissato così trovato rappresenta la quota che il terreno trattiene dopo 16 ore di contatto con la soluzione di aggiunta.

6.4. Stima della fissazione a lungo termine

La fissazione a medio e lungo termine può essere stimata utilizzando la seguente espressione, sperimentata per i terreni padani non acidi:

$$f_{K.60g} = 9{,}0704 + 1{,}0601\ f_{K.16h}$$

dove:

$f_{K.60g}$ è la fissazione percentuale del potassio a 60 giorni;

$f_{K.16h}$ è la fissazione percentuale del potassio a 16 ore, ricavata come specificato sopra.

METODO 32

DETERMINAZIONE DEL FABBISOGNO IN CALCE

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fabbisogno in calce dei terreni, inteso come la quantità di calcare (o materiale di efficacia equivalente) necessaria ad innalzare il pH del suolo ad un valore stabilito.

Il metodo è applicabile a tutti i suoli acidi (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il fabbisogno in calce è calcolato sulla base del pH raggiunto dal terreno posto a contatto con una soluzione tamponata a pH=7,5

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, soluzione 100 ml/l: diluire, in un matraccio tarato da 1000 ml, 100 ml di acido cloridrico al 37% (ρ=1,186) con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.2. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 100 g/l: solubilizzare 100 g di sodio idrossido gocce in 500 ml di acqua contenuta in un becher da 1000 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.3. Calcio acetato, $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$, soluzione 10 g/l: sciogliere 10 g di $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ in 1000 ml di acqua.

3.4. Trietanolammina, $N(CH_2 \cdot CH_2OH)_3$, soluzione di lavoro: diluire 280 g di trietanolammina (ρ=1,12), pari a 250 ml, a 1000 ml con acqua.

3.5. Soluzione tampone a pH=7,5: solubilizzare 1,8 g di *p*-nitrofenolo, $NO_2C_6H_4OH$, 3,0 g di potassio cromato, K_2CrO_4, e 53,1 g di calcio cloruro, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in un becher da 1000 ml contenente circa 500 ml di acqua. Aggiungere 200 cc della soluzione di calcio acetato (3.3) e 10 ml della soluzione 4.3. Portare il pH della soluzione a 7,50±0,02 mediante HCl (3.1) o NaOH (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. pH-metro con compensazione di temperatura ed elettrodo di vetro o sistemi elettrodici equivalenti.

5. Procedimento

5.1. Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Porre 10 g del campione in un becher e addizionarlo di 20 ml di soluzione tampone (3.5); agitare per 15 minuti, lasciar sedimentare e misurare il pH del liquido sovrastante.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il fabbisogno in calce si esprime in tonnellate di $CaCO_3$, con una cifra decimale.

6.2. Il fabbisogno in calce per portare il pH del suolo ai valori desiderati, in funzione del pH della sospensione suolo-tampone, è riportato in *tabella 32.1*. I valori sono espressi in tonnellate di $CaCO_3$ puro per 2000 mc di suolo (un ettaro per 20 cm di profondità).

pH della	Fabbisogno in calce per portare il pH a...			
sospensione	5,5	6,0	6,5	7,0
6,9	0,5	0,6	0,7	0,9
6,8	0,6	1,0	1,2	1,5
6,7	0,7	1,4	1,8	2,2
6,6	0,9	1,8	2,5	2,8
6,5	1,2	2,3	3,3	3,6
6,4	1,6	2,9	4,0	4,4
6,3	2,0	3,5	4,9	5,2
6,2	2,5	4,2	5,7	6,0
6,1	3,1	4,9	6,6	7,0
6,0	3,8	5,6	7,5	8,0
5,9	4,5	6,5	8,5	9,0
5,8	5,3	7,3	9,5	10,0
5,7	6,1	8,2	10,5	11,2
5,6	7,0	9,2	11,6	12,4
5,5	8,0	10,2	12,7	13,6
5,4	9,1	11,3	14,0	14,9
5,3	10,2	12,4	15,0	16,2
5,2	11,4	13,6	16,2	17,6
5,1	12,7	14,8	17,5	19,0
5,0	14,0	16,1	18,8	20,4
4,9	15,5	17,4	20,1	22,0

Tabella 32.1. Fabbisogno in calce, espresso in tonnellate di $CaCO_3$ puro per 2000 mc di suolo.

METODO 33

DETERMINAZIONE DEL FABBISOGNO IN GESSO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del fabbisogno di gesso, necessario alla correzione dell'eventuale eccesso di sodio.

Il metodo è particolarmente consigliabile per i terreni con elevati contenuti in sodio (sodio scambiabile superiore al 7÷8% della C.S.C., cfr. metodo 30).

2. Principio

Il metodo consiste nel trattare il suolo con un eccesso di solfato di calcio e nel misurare la quantità di calcio che il terreno ha trattenuto.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Calcio solfato, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, soluzione satura: solubilizzare 5 g di $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in 1000 ml acqua. Agitare con agitatore magnetico per almeno un'ora, lasciare in riposo per una notte e filtrare. La concentrazione in calcio deve essere compresa tra 28 e 30 meq/litro.

3.2. Acido cloridrico, HCl, soluzione 100 ml/l: diluire 100 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) a 1000 ml con acqua.

3.3. Acido nitrico, HNO_3; soluzione 5 mol/l: diluire 346 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) a 1000 ml con acqua.

3.4. Lantanio nitrato, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, soluzione a 20 g/l di La: sciogliere 62,34 g di $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in 1000 ml di HNO_3 (3.3).

3.5. Calcio, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Ca: se non è disponibile una soluzione commerciale a titolo garantito, pesare 2,4973 g di carbonato di calcio essiccato a 100°C per 4 ore e scioglierli nella minima quantità di HCl (3.2) in un becher da 250 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.6. Calcio, soluzione standard intermedia a 100 mg/l di Ca: dalla soluzione 3.5 prelevare esattamente 100 ml e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.7. Calcio, soluzioni standard di lavoro: dalla soluzione 3.6 prelevare con buretta di precisione 25, 50, 100 e 200 ml, ponendoli in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 50 ml di soluzione di lantanio (3.4) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le quattro soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni di calcio di 5, 10, 20 e 40 mg/l.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotanti a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Saturazione e preparazione della soluzione

5.2.1. Pesare 5,0 g di campione e porli in una beuta da 200 ml.

5.2.2. Aggiungere 100 ml di soluzione satura di calcio solfato (3.1). Tappare e agitare meccanicamente per 30 minuti; quindi filtrare in un contenitore di plastica munito di tappo.

5.2.3. Dalla soluzione filtrata prelevare 1,0 ml e porlo in un matraccio tarato da 25 ml. Addizionare 2,5 ml di soluzione di lantanio (3.4), portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

5.3. Curva di taratura

5.3.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con le seguenti condizioni operative: lunghezza d'onda 422,7 nm, combustibile acetilene, comburente N_2O.

5.3.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 3.7.

5.3.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per il calcio e azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.4.

5.3.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui al punto 3.7 e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.4. Dosaggio

5.4.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato se necessario, le eventuali diluizioni. Intervallare ciascuna misura con aspirazione di acqua.

5.4.2. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il fabbisogno in gesso si esprime in cmol(+)/kg di gesso, con due cifre decimali.

6.2. Il fabbisogno in gesso si calcola con la seguente espressione:

$$C = \frac{(A - B)\ D}{P\ 20,04}$$

dove:

C è il fabbisogno in gesso, espresso in cmol(+)/kg;

A sono i mg/l di calcio presenti nella soluzione di solfato di calcio (3.1);

B sono i mg/l di calcio nella soluzione campione, rilevati dalla curva di taratura

D è il fattore di diluizione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi;

20,04 è il peso equivalente del calcio.

METODO 34

DETERMINAZIONE DEL FERRO E DELL'ALLUMINIO ESTRAIBILI IN OSSALATO DI AMMONIO ACIDO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del ferro estraibile in ossalato, corrispondente agli ossidi di ferro amorfi o poco cristallini.

Questo metodo si presta anche alla determinazione dell'alluminio delle sostituzioni isomorfe negli ossidi di ferro nonché di quello complessabile dal citrato.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

2.1. L'ossalato d'ammonio acido solubilizza il ferro degli ossidi amorfi tramite un meccanismo di complessazione. L'alta stabilità dei complessi Fe-ossalato ed Al-ossalato fa sì che il reattivo porti in soluzione anche il ferro e l'alluminio legati alla sostanza organica.

2.2. L'agitazione deve essere tassativamente effettuata al buio per evitare la fotodegradazione dei complessi.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio ossalato monoidrato, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, soluzione 0,2 mol/l a pH=3: pesare 16,11 g di $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ e 10,92 g di acido ossalico in un matraccio da 1000 ml, portare a volume con acqua ed agitare. Controllare il pH della soluzione.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore meccanico.

4.2. Centrifuga.

4.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Estrazione

Pesare 1,00 g di terreno in 6 barattoli di plastica da 50 ml adatti alla centrifugazione; aggiungere 20,00 ml della soluzione di ammonio ossalato (3.1) e agitare su agitatore meccanico al buio per 2 ore. Centrifugare e separare il surnatante.

5.3. Determinazione

5.3.1. La lettura della quantità di ferro solubilizzata viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico previa opportuna diluizione del surnatante ottenuto in 5.2 (cfr. metodo 37).

5.3.2. La lettura della quantità di alluminio viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico, utilizzando la fiamma protossido d'azoto-acetilene. Particolare cautela va usata nella caso di lettura di soluzioni poco diluite.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in ferro ed alluminio estraibili esprimono in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. I risultati si ottengono moltiplicando la concentrazione della soluzione in mg/l per un fattore di 0,02, dopo aver tenuto conto della diluizione effettuata.

METODO 35

DETERMINAZIONE DEL FERRO E DELL'ALLUMINIO ESTRAIBILI IN DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del ferro estraibile in ditionito, corrispondente agli ossidi di ferro liberi (amorfi e cristallini).

Questo metodo si presta anche alla determinazione dell'alluminio delle sostituzioni isomorfe negli ossidi di ferro nonché di quello complessabile dal citrato.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il metodo si basa sulla solubilizzazione del ferro degli ossidi grazie all'azione associata di un riducente del Fe(III) e di un complessante del Fe(II) e del Fe(III); il bicarbonato tampona la soluzione.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Sodio ditionito, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, solido.

3.2. Sodio citrato biidrato, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, soluzione 0,3 mol/l: pesare 88,23 g di $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ in un matraccio da 1000 ml, portare a volume ed agitare. Questa soluzione non deve essere conservata per lunghi periodi.

3.3. Sodio bicarbonato, $NaHCO_3$, soluzione 1 mol/l: pesare 84,01 g di $NaHCO_3$ in un matraccio da 1000 ml, portare a volume ed agitare. Questa miscela deve essere preparata poco prima dell'uso.

3.4. Miscela citrato-bicarbonato: aggiungere 250 ml della soluzione di sodio bicarbonato (3.3) a 1000 ml della soluzione di citrato di sodio (3.2) e agitare. Questa miscela dev'essere preparata poco prima dell'uso.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore meccanico.

4.2. Centrifuga.

4.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

4.4. Cella termostatata.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 1,00 g del campione preparato in 6 barattoli di plastica da 50 ml adatti alla centrifugazione; aggiungere 50 ml di miscela citrato-bicarbonato (3.4) e 1,0 g di sodio ditionito solido (3.1).

5.2.2. Agitare su agitatore meccanico in cella termostatata a 25°C per 16 ore. Centrifugare e separare il surnatante.

5.3. Determinazione

5.3.1. La lettura della quantità di ferro solubilizzata viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico previa opportuna diluizione del surnatante ottenuto in 5.2 (cfr. metodo 37).

5.3.2. La lettura della quantità di alluminio viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico, utilizzando la fiamma protossido d'azoto-acetilene. Particolare cautela va usata nella caso di lettura di soluzioni poco diluite.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in ferro ed alluminio estraibili esprimono in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. I risultati sono ottenuti moltiplicando la concentrazione della soluzione in mg/l per un fattore di 0,05, dopo aver tenuto conto della diluizione effettuata.

METODO 36

DETERMINAZIONE DEL FERRO E DELL'ALLUMINIO ESTRAIBILI IN SODIO PIROFOSFATO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del ferro e dell'alluminio legati alle sostanze organiche.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo.

2. Principio

Il sodio pirofosfato estrae il ferro e l'alluminio legati alle sostanze organiche con legame covalente o parzialmente polare.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Sodio pirofosfato, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, soluzione 0,1 mol/l: sciogliere 44,6 g di $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ in litro d'acqua.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatore meccanico.

4.2. Centrifuga.

4.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 0,5 mm.

5.2 Estrazione

Pesare 1,00 g di terreno in una bottiglia di plastica; aggiungere 100 ml della soluzione di sodio pirofosfato (3.1) e agitare su agitatore meccanico per 16 ore a temperatura ambiente. Centrifugare a 415 giri/minuto e separare il surnatante.

5.3. Determinazione

5.3.1. La lettura della quantità di ferro solubilizzata viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico previa opportuna diluizione del surnatante ottenuto in 5.2 (cfr. metodo 37).

5.3.2. La lettura della quantità di alluminio viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico, utilizzando la fiamma protossido d'azoto-acetilene. Particolare cautela va usata nella caso di lettura di soluzioni poco diluite.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in ferro ed alluminio estraibili esprimono in g/kg, con una cifra decimale.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A \cdot D}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in g/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in g/l, ricavata dalla curva di taratura;

D è il fattore di diluizione;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 37

DETERMINAZIONE DI FERRO, MANGANESE, ZINCO E RAME ASSIMILABILI (METODO LINDSAY E NORWELL)

1. Oggetto e campo di applicazione

1.1. Descrizione di un metodo per la determinazione di ferro, manganese, zinco e rame «assimilabili».

1.2. Il metodo è applicabile a tutti i terreni con pH in acqua superiore a 6,5 (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli mediante una soluzione, tamponata a pH=7,3, a base di DTPA (acido dietilentriamminopentacetico), calcio cloruro e trietanolammina. La determinazione dei cationi estratti viene effettuata per via spettrofotometrica in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. *Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v)*: diluire 500 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) con 500 ml di acqua.

3.2. Soluzione estraente (DTPA 0,005 mol/l, calcio cloruro 0,01 mol/l, trietanolammina 0,1 mol/l): sciogliere 14,92 g di trietanolammina, $N(CH_2OHCH_2)_3$, in 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Addizionare 1,97 g di acido dietilentriamminopentacetico, DTPA, e 1,47 g di calcio cloruro, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, e solubilizzare. Portare il pH della soluzione esattamente a 7,3±0,05 con HCl (3.1). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.3. Soluzione estraente per la preparazione degli standard: sciogliere 29,84 g di trietanolammina, $N(CH_2OHCH_2)_3$, in 900 ml di acqua in becher da 1000 ml. Addizionare 3,94 g di acido dietilentriamminopentacetico, DTPA, e 2,94 g di calcio cloruro, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, e solubilizzare. Portare il pH della soluzione esattamente a 7,3±0,05 con HCl (3.1). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.4. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.5. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 1:1: diluire 500 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) con 500 ml di acqua.

3.6. Acido cloridrico, HCl, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.7. Ferro, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Fe: pesare 1,0000 g di filo di ferro purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente 50 ml di HNO_3 (3.5) e coprire con un vetro da orologio. Far reagire a temperatura ambiente per 30 minuti e porre quindi il becher a bagnomaria per un'ora. Successivamente scaldare su piastra fino a dissoluzione completa del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.8. Manganese, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Mn: pesare 1,0000 g di manganese metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il manganese e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.9. Zinco, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Zn: pesare 1,0000 g di zinco metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HCl (3.1) nella minor quantità possibile per solubilizzare lo zinco e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.10. Rame, soluzione standard a 1000 mg/l di Cu: pesare 1,0000 g di filo di rame metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare il reme e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.4). Tappare ed omogeneizzare.

3.11. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di ferro e manganese: dalle soluzioni 3.7 e 3.8 prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.12. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di zinco e rame: dalle soluzioni 3.9 e 3.10 prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

	Quantità da prelevare, ml					
Soluzione 3.11	10,0	25	50	75	100	125
Soluzione 3.12	2,5	5	10	25	50	75
	Concentrazioni raggiunte, mg/l					
Ferro	2,0	5	10	15	20	25
Manganese	2,0	5	10	15	20	25
Zinco	0,5	1	2	5	10	15
Rame	0,5	1	2	5	10	15

Tabella 37.1. Soluzioni standard di lavoro.

3.13. Soluzioni standard di lavoro: dalle soluzioni 3.11 e 3.12 prelevare con buretta di precisione le aliquote indicate in *tabella 37.1*, ponendole in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 250 ml di soluzione 3.3 e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni indicate in *tabella 37.1*.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotanti a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro ad assorbimento atomico con eventuale fornetto a grafite.

4.3. Filtri esenti da metalli del tipo Whatman 42.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

Pesare 50 g di terreno porli in un matraccio o in una beuta da 250 ml.

5.3. Estrazione

Aggiungere al terreno 100 ml di soluzione estraente (3.2), agitare in agitatore per 120 minuti e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	284,3 nm
Manganese	279,5 nm
Zinco	213,9 nm
Rame	324,8 nm

5.4.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 3.13.

5.4.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.4.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.2.

5.4.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui al punto 3.13 e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.5. Dosaggio

5.5.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni e utilizzando come bianco la soluzione estraente (3.2).

5.5.2. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in ferro, manganese, zinco e rame assimilabili si esprimono in mg/kg, con il seguente numero di cifre decimali:

- due, se la concentrazione è inferiore a 2 mg/kg;
- una, se la concentrazione è compresa tra 2 e 20 mg/kg;
- nessuna, se la concentrazione è superiore a 20 mg/kg.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume della soluzione estraente, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 38

DETERMINAZIONE DI FERRO, MANGANESE, ZINCO E RAME ASSIMILABILI (METODO LAKANEN ED ERVIÖ)

1. Oggetto e campo di applicazione

1.1. Descrizione di un metodo per la determinazione di ferro, manganese, zinco e rame «assimilabili».

1.2. Il metodo è applicabile a tutti terreni con pH in acqua non superiore a 6,5 (cfr. metodo 7).

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli dal terreno mediante una soluzione, tamponata a pH=4,65, a base di EDTA (acido etilendiamminotetracetico) e ammonio acetato. La determinazione dei cationi estratti viene effettuata per via spettrofotometrica in assorbimento atomico.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Ammonio idrossido, NH_4OH, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di ammonio idrossido al 30% (ρ=0,892) a 1000 ml con acqua.

3.2. Acido acetico, CH_3CO_2H, soluzione 1:10 (v/v): diluire 100 ml di acido acetico al 99% (ρ=1,05) a 1000 ml con acqua.

3.3. Soluzione estraente (EDTA 0,02 mol/l, $CH_3CO_2NH_4$ 0,5 mol/l): sciogliere 38,5 g di ammonio acetato in 500 ml di acqua in un becher da 1000 ml. Addizionare 25 ml di acido acetico al 99% e 5,845 g di EDTA e solubilizzare. Portare il pH della soluzione esattamente a 4,65±0,05 mediante aggiunta di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Controllare il pH di tanto in tanto ed eventualmente aggiustarlo a 4,65 come sopra descritto.

3.4. Soluzione estraente per la preparazione degli standard: sciogliere 77 g di ammonio acetato, CH_3COONH_4, in 500 ml di acqua in un becher da 1000 ml. Addizionare 50 ml di acido acetico al 99% e 11,69 g di EDTA e solubilizzare. Portare il pH della soluzione esattamente a 4,65±0,05 mediante aggiunta di ammonio idrossido (3.1) o acido acetico (3.2). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.5. Acido cloridrico, HCl, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) con 500 ml di acqua.

3.6. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.7. Acido nitrico, HNO_3, soluzione 1:1 (v/v): diluire 500 ml di HNO_3 al 65% (ρ=1,40) con 500 ml di acqua.

3.8. Acido cloridrico, HCl, soluzione 10 ml/l: diluire 10 ml di HCl al 37% (ρ=1,186) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

3.9. Ferro, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Fe: pesare 1,0000 g di filo di ferro purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente 50 ml di HNO_3 (3.7) e coprire con un vetro da orologio. Far reagire a temperatura ambiente per 30 minuti e porre quindi il becher a bagnomaria per un'ora. Successivamente scaldare su piastra fino a dissoluzione completa del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

3.10. Manganese, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Mn: pesare 1,0000 g di manganese metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.7) nella minor quantità possibile per solubilizzare il manganese e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.8). Tappare ed omogeneizzare.

3.11. Zinco, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Zn: pesare 1,0000 g di zinco metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HCl (3.5) nella minor quantità possibile per solubilizzare lo zinco e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HCl (3.8). Tappare ed omogeneizzare.

3.12. Rame, soluzione standard madre a 1000 mg/l di Cu: pesare 1,0000 g di filo di rame metallico purissimo per spettrografia e porlo in un becher da 250 ml. Addizionare lentamente HNO_3 (3.7) nella minor quantità possibile per solubilizzare il rame e coprire con un vetro da orologio. Lasciar reagire a temperatura ambiente fino a completa dissoluzione del metallo. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO_3 (3.6). Tappare ed omogeneizzare.

3.13. Soluzione standard intermedia a 200 mg/l di ferro e manganese: dalle soluzioni 3.9 e 3.10 prelevare esattamente 200 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

	Quantità da prelevare, ml				
Soluzione 3.13	25	50	100	125	150
Soluzione 3.14	5	10	25	50	75
	Concentrazioni raggiunte, mg/l				
Ferro	10	20	40	50	60
Manganese	10	20	40	50	60
Zinco	1	2	5	10	15
Rame	1	2	5	10	15

Tabella 38.1. Soluzioni standard di lavoro.

3.14. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di zinco e rame: dalle soluzioni 3.11 e 3.10 prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

3.15. Soluzioni standard di lavoro: dalle soluzioni 3.13 e 3.14 prelevare con buretta di precisione le aliquote indicate in *tabella 38.1*, ponendole in matracci tarati da 500 ml. Addizionare a ciascun matraccio 250 ml di soluzione 3.4 e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni indicate in *tabella 38.1*.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Agitatori rotativi a 40 giri al minuto o agitatori oscillanti a 120÷140 cicli al minuto.

4.2. Spettrofotometro ad assorbimento atomico con eventuale fornetto a grafite.

4.3. Filtri esenti da metalli del tipo Whatman 42.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Presa del campione

Pesare 20 g di terreno porli in un matraccio o in una beuta da 250 ml.

5.3. Estrazione

Aggiungere al terreno 100 ml di soluzione estraente (3.3), agitare in agitatore per 30 minuti e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro in assorbimento atomico con acetilene come combustibile, aria come comburente e le seguenti lunghezze d'onda:

Ferro	284,3 nm
Manganese	279,5 nm
Zinco	213,9 nm
Rame	324,8 nm

5.4.2. Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 3.15.

5.4.3. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda riportata in 5.4.1. Azzerare lo spettrofotometro usando come bianco la soluzione 3.3.

5.4.4. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di cui al punto 3.15 e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze e in ascissa le relative concentrazioni.

5.5. Dosaggio

5.5.1. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni campione dopo aver effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni e utilizzando come bianco la soluzione estraente (3.3).

5.5.2. Riportare i valori trovati di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

6. Espressione dei risultati

6.1. I contenuti in ferro, manganese, zinco e rame assimilabili si esprimono in mg/kg, con il seguente numero di cifre decimali:

- due, se la concentrazione è inferiore a 2 mg/kg;
- una, se la concentrazione è compresa tra 2 e 20 mg/kg;
- nessuna, se la concentrazione è superiore a 20 mg/kg.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{A\ V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione del metallo nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume della soluzione estraente, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 39

DETERMINAZIONE DEL BORO SOLUBILE

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione del boro solubile in acqua.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo con una concentrazione in boro superiore a 0,1 mg/kg di terreno.

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione del boro dal terreno mediante una soluzione acquosa a base di cloruro di magnesio mantenuta in ebollizione per pochi minuti e la determinazione del boro così estratto mediante colorimetria con azometina H.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Magnesio cloruro $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, soluzione estraente 2 g/l: solubilizzare 2 g di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 500 ml di acqua contenuta in un becher da circa 800 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Conservare la soluzione in contenitori di plastica.

3.2. Sodio idrossido, NaOH, soluzione 100 g/l: solubilizzare 100 g di sodio idrossido gocce in 500 ml di acqua contenuta in un becher da circa 800 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Conservare la soluzione in contenitori di plastica.

3.3. Azometina H: se non disponibile in commercio, solubilizzare 19,24 g di acido 8-ammino-1-naftolo-3,6-disolfonico, $NH_2C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)SO_3H \cdot H_2O$, in 1000 ml di acqua contenuta in un becher da circa 1500 ml. Scaldare leggermente sino a dissoluzione totale, portare a pH=7,0 con la soluzione di sodio idrossido (3.2). Addizionare goccia a goccia acido cloridrico concentrato (ρ=1,186) agitando vigorosamente sino a pH=1,5. Aggiungere 20 ml di aldeide salicilica, 2-HOC_6H_4CHO, (ρ=1,166) ed agitare la soluzione con agitatore magnetico per 3 ore. Lasciare a riposo la soluzione per almeno 16 ore. Filtrare il precipitato attraverso un buchner, lavare con etanolo per cinque volte ed essiccare per 3 ore a 1000°C. Conservare il sale così ottenuto in contenitore di plastica ed in essiccatore.

3.4. Acido acetico, CH_3CO_2H, soluzione 100 ml/l: diluire in un matraccio tarato da 1000 ml contenete 500 ml di acqua 100 ml di acido acetico glaciale, CH_3CO_2H (ρ=1,05) e portare a volume con acqua.

3.5. Soluzione tampone: Solubilizzare 280 g di ammonio acetato, 20 g di potassio acetato, 4 g di sale disodico dell'acido nitrilotriacetico, $HO_2CCH_2N(CH_2CO_2Na)_2 \cdot H_2O$, al 99%, e 20 g di EDTA in 700 ml di acido acetico 100 ml/l (3.4) contenuti in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. La soluzione, stabile nel tempo, va conservata in un contenitore di plastica.

3.6. Reagente colorimetrico: pesare 1,0 g di azometina H (3.3) e 2,2 g di acido ascorbico, $C_6H_8O_6$; porli in un becher di plastica contenente 50 ml di acqua. Addizionare 50 ml di soluzione tampone (3.5) e, dopo dissoluzione, travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 250 ml. Portare a volume con soluzione tampone (3.5). Tappare ed omogeneizzare. Conservare in un contenitore di plastica in frigorifero. La soluzione è stabile per 3÷4 giorni.

3.7. Boro, soluzione standard madre a 100 mg/l di B: pesare 0,5716 g di acido borico H_3BO_3 e porli in un matraccio tarato da 1000 ml. Solubilizzare con 500 ml di acqua e portare a volume. Tappare ed omogeneizzare conservando poi la soluzione in contenitore di plastica.

3.8. Boro, soluzione standard a 10 mg/l di B: prelevare 50 ml di soluzione 3.7 e diluirli a volume in un matraccio tarato da 500 ml con acqua. Tappare ed omogeneizzare conservando poi la soluzione in contenitore di plastica.

3.9 Soluzioni standard di lavoro: prelevare dalla soluzione 3.8, con buretta di precisione, 5,0, 10,0, 20,0 e 40,0 ml e porli in matracci tarati da 500 ml contenenti 250 ml di acqua e 1 g di cloruro di magnesio $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, portare quindi a volume con acqua. Si ottengono in tal modo quattro soluzioni standard a 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 mg/l di boro.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio *esente da boro* e in particolare:

4.1. Spettrofotometro vis.

4.2. Piastra elettrica riscaldante.

4.3. Beute da 250 ml con cono smeriglio normalizzato e refrigeranti a ricadere.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 50 g di terreno porli in una beuta da 250 ml.

5.2.2. Aggiungere 100 ml di soluzione estraente (3.1), addizionare 2÷3 g di carbone attivo, tappare la beuta con il refrigerante e portare su piastra riscaldante fino all'ebollizione, mantenendola per 5 minuti. Raffreddare e filtrare in un contenitore di plastica munito di tappo.

5.3. Prova in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

5.4. Colorimetria

Prelevare 10 ml del filtrato di cui al punto 5.3 e porli in un becher di plastica da 25 ml e contenente 5 ml di reagente colorimetrico (5.6) ed agitare. Lasciare reagire a temperatura ambiente, agitando di tanto in tanto, per un'ora. Leggere l'estinzione della soluzione colorata a 420 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico allo spettrofotometro contro la prova in bianco.

5.5. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di cui al punto 5.5 10 ml di ciascuna soluzione preparata come al punto 3.9. Si avranno in tal modo rispettivamente le estinzioni delle soluzioni standard di 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 mg/l di B.

Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di boro.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in boro solubile si esprime in mg/kg, con due cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione di boro nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione di boro, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume della soluzione estraente, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 40

DETERMINAZIONE DEI CLORURI SOLUBILI IN ACQUA

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo colorimetrico per la determinazione dei cloruri solubili in acqua.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di terreno.

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei cloruri dal terreno con acqua. Addizionando all'estratto acquoso ioni ferrici e mercurio tiocianato si forma un complesso ferro-tiocianato con colore rosso intenso, stabile e proporzionale alla concentrazione dei cloruri.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Allume ferrico, soluzione: sciogliere 50 g di ferro ammonio solfato, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, in 200 ml di acqua, addizionare 380 ml di HNO_3 al 65% ($\rho=1,40$) e far bollire per ossidare il ferro bivalente ed eliminare gli ossidi di azoto.

3.2. Mercurio tiocianato, $Hg(CNS)_2$, soluzione 3 g/l in metanolo: sciogliere 1,5 g di $Hg(CNS)_2$ in 500 ml di metanolo. Conservare la soluzione in bottiglia scura ed attendere un giorno prima di usarla.

3.3. Sodio cloruro, NaCl, soluzione standard madre a 1 g/l di Cl: pesare 1,649 g di NaCl, seccato per un ora a 600°C, in 500 ml di acqua contenuta in un becher da 800 ml. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

3.4. Cloro, soluzione standard intermedia a 10 mg/l di Cl: prelevare 10 ml di soluzione 3.3 e diluire a volume con acqua in un matraccio tarato da 1000 ml.

3.5. Carbone decolorante esente da cloro.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Spettrofotometro vis.

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm.

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 40 g di terreno porli in un becher da 250 ml. Aggiungere 100 ml di acqua, 0,25 di carbone decolorante, agitare e lasciare a riposo per una notte.

5.2.2. Filtrare in un recipiente asciutto e munito di tappo.

5.3. Prova in bianco

Effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. In una serie di palloncini tarati da 100 ml introdurre con buretta di precisione 10, 30, 50 e 80 ml della soluzione 3.4. Aggiungere 10 ml di allume ferrico (3.1) e 5 ml di mercurio tiocianato (3.2).

5.4.2. Diluire esattamente a 100 ml con acqua, attendere 10 minuti ed eseguire la lettura fotometrica a 463 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico allo spettrofotometro contro la prova in bianco 5.3. Si avranno in tal modo rispettivamente le estinzioni delle soluzioni standard di 1, 3, 5 e 8 mg/l di Cl.

5.4.3. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di cloro.

5.5. Colorimetria

5.5.1. Prelevare 20 ml del filtrato di cui al punto 5.2 e porli in un matraccio tarato da 100 ml. Aggiungere 10 ml di allume ferrico (3.1) e 5 ml di mercurio tiocianato (3.2).

5.5.2. Diluire esattamente a 100 ml con acqua, attendere 10 minuti ed eseguire la lettura fotometrica a 463 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico allo spettrofotometro contro la prova in bianco (5.3).

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in cloruri solubili si esprime in mg/kg, con una cifra decimale.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \cdot \frac{A \cdot V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione di cloruri nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione di cloruri, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V è il volume della soluzione estraente, espresso in litri;

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

METODO 41

DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO DA SOLFATI

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo turbidimetrico per la determinazione dei solfati nei terreni.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di terreno.

2. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei solfati dal terreno con acido cloridrico e il dosaggio per via turbidimetrica.

3. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

3.1. Acido cloridrico, HCl, al 37% ($\rho = 1,186$).

3.2. Bario cloruro, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, in cristalli da 20÷60 mesch.

3.3. Zolfo, soluzione standard madre a 100 mg/l di S: pesare 0,5434 g di potassio solfato, K_2SO_4, essiccato a 105°C, e porli in un matraccio tarato da 1000 ml. Solubilizzare con acqua e portare a volume. Tappare ed omogeneizzare.

3.4. Soluzioni standard di lavoro: prelevare dalla soluzione 3.3, con buretta di precisione, 0, 12,5, 25, 50, 75, 100 e 150 ml e porli in matracci tarati da 500 ml contenenti ciascuno 50 ml di HCl (3.1) e portare a volume con acqua. Si ottengono in tal modo quattro soluzioni standard a 0, 2,5, 5, 10, 15, 20 e 30 mg/l di zolfo.

4. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

4.1. Piastra elettrica

4.2. Spettrofotometro vis.

4.3. Carta da filtro tipo Whatman n. 42, esente da solfati. Nel caso di presenza di solfati, lavare la carta con acqua acidula per HCl (3.1).

5. Procedimento

5.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione come descritto nel metodo 2, setacciato a 2 mm

5.2. Estrazione

5.2.1. Pesare 10 g di terreno porli in un becher da 250 ml. Aggiungere 150 ml di acqua e 25 ml di HCl (3.1). Cessata l'effervescenza far bollire su piastra elettrica 4.1 per 30 minuti.

5.2.2. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 250 ml e portare a volume con acqua. Tappare, omogeneizzare e filtrare in un contenitore munito di tappo

5.3. Prova in bianco

Prelevare 25 ml del filtrato di cui al punto 5.2.2 e porli in un matraccio tarato da 50 ml, portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

5.4. Curva di taratura

5.4.1. In una serie di palloncini tarati da 50 ml introdurre con buretta di precisione 25 ml di ciascuna delle soluzioni standard 3.4 e sottoporla alle stesse procedure riportate in 5.5. Si avranno in tal modo le estinzioni delle soluzioni standard di 0, 2,5, 5, 10, 15, 20 e 30 mg/l di zolfo.

5.4.2. Costruire la curva di taratura mettendo in ordinata l'estinzione ed in ascissa le concentrazioni di zolfo.

5.5. Turbidimetria

5.5.1. Prelevare 25 ml del filtrato di cui al punto 5.2.2 e porli in un matraccio tarato da 50 ml. Aggiungere 0,5 g i $BaCl_2$ (3.2) e lasciare a riposo a temperatura ambiente per 15 minuti, agitando frequentemente. Trascorso tale tempo portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

5.5.2. Leggere immediatamente l'estinzione della sospensione alla lunghezza d'onda di 420 nm in cella da 10 mm di cammino ottico allo spettrofotometro contro la prova in bianco 5.3.

6. Espressione dei risultati

6.1. Il contenuto in zolfo si esprime in mg/kg, senza cifre decimali.

6.2. Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \frac{A \; D \; V}{P}$$

dove:

C è la concentrazione di zolfo nel terreno, espressa in mg/kg;

A è la concentrazione di zolfo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

D è il fattore di diluizione;

V è il volume, espresso in litri (0,25);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

6.3. Per esprimere il risultato in SO_4 moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,996.

92A2322

FRANCESCO NIGRO, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(4651391) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.